

Б. А. БОЛОТОВ, В. А. КОМАРОВ, Т. В. НИЗОВКИНА

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОМУ КАТАЛИЗУ

*Допущено Министерством
высшего образования СССР
в качестве учебного пособия
для университетов
и химико-технологических
институтов*



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1959

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Ленинградского университета*

Книга содержит описание основной аппаратуры, применяемой для проведения каталитических реакций при обычном и высоком давлении, изготовление катализаторов и их методов исследования, а также подробное описание методики проведения различных каталитических реакций, охватывающих основные разделы органического катализа.

Книга рассчитана на работников научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, аспирантов и преподавателей высшей школы, а также студентов старших курсов химических и химико-технологических вузов. Она может быть полезной при постановке и проведении отдельных работ с использованием методов катализа и при организации и осуществлении соответствующих практикумов.

Ответственный редактор
Проф. Б. Н. Долгов

ОТ РЕДАКТОРА

Быстрое развитие теоретического и прикладного катализа в наше время является стимулом для глубокого его изучения. Возможности, открывающиеся при проведении реакций каталитическими методами, очень велики и перспективны, доказательством чего является переключение очень многих процессов органической технологии на каталитические, открытие огромного количества новых каталитических реакций, которые некаталитически осуществлены быть не могут, и т. д. Теоретические достижения в области катализа позволили создать новую науку — учение о катализе.

В настоящее время катализ представляет отдельную дисциплину, которая у нас и за границей входит в план преподавания химических факультетов университетов. Однако с учебниками и руководствами по этой важной дисциплине дело обстоит далеко не благополучно. Единственным пока руководством в нашей стране является книга Б. Н. Долгова «Катализ в органической химии», выпущенная в 1949 году и в настоящее время переиздающаяся в дополненном и расширенном виде. Постановка преподавания требует, кроме того, создания практикумов по катализу, чтобы учащиеся вузов и втузов или лица, интересующиеся этими вопросами, могли самостоятельно знакомиться с практикой постановки каталитических процессов, их спецификой и тонкостями.

Эта небольшая книга является первым опытом практикума по органическому катализу на русском языке. Небольшое введение в сжатой форме излагает общие сведения о катализе, приготовлении и свойствах катализаторов. Приведено описание необходимой элементарной аппаратуры и контроля каталитических реакций. Так как протекание гетерогенно-каталитических реакций неразрывно связано с состоянием поверхности и с активностью катализаторов, то первые работы практикума позволяют учащимся ознакомиться с практической стороной этих вопросов.

Далее приведен ряд экспериментальных работ по различным разделам органического катализа. При выборе их из большого числа каталитических реакций авторы руководствовались приведением наиболее характерных примеров, не требующих, вместе с тем, сложной аппаратуры и длительного времени. Приведен ряд классических примеров; кроме того, включены и некоторые новые работы из цикла вопросов, разрабатываемых на кафедре, как-то: кинетика гидролиза триалкилстанов, реакция Радзивановского, получение кетонов из первичных спиртов. В практикум включено несколько работ под высокими давлениями.

Каждой задаче предшествует теоретическое обоснование, затем идет описание проведения самой работы, анализ продуктов и обсуждение результатов для составления отчета по работе. Большинство работ снабжено ссылками на основную литературу по данному вопросу.

Все работы практикума были проверены на кафедре экспериментально, после чего поручались студентам для выполнения при прохождении ими практикума, который на кафедре органической химии Ленинградского университета проводится уже в течение ряда лет.

Предлагаемый вниманию учащихся первый опыт практикума по органическому катализу, вероятно, не лишен ряда недостатков, указания на которые будут приняты с признательностью. Кафедра надеется в дальнейшем значительно расширить практикум включением в него ряда новых работ, часть которых проверяется.

Этот практикум составлен преподавателями кафедры органической химии химического факультета Ленинградского государственного университета: доц. Т. В. Низовкиной, доц. В. А. Комаровым, старшим научным сотрудником Б. А. Болотовым.

При осуществлении практикума в поставке и проверке работ, а также в составлении описаний их активное участие принимали старшие лаборанты: К. П. Каткова, И. М. Стройман, Е. А. Черникова, Н. П. Усачева и П. М. Адров, за что авторы приносят им искреннюю благодарность.

Проф. Б. Н. Долгов

ВВЕДЕНИЕ

Скорость химических реакций может зависеть от участия в них посторонних веществ, остающихся по окончании процесса химически неизмененными. Такие реакции называются *каталитическими* (или *контактными*), вещества, изменяющие скорость реакции, — *катализаторами* (или *контактами*). Вещества, применяемые в качестве катализаторов, могут действовать двояко: 1) ускорять протекание реакций (*положительный катализ*), 2) тормозить реакции (*отрицательный катализ*). Катализаторами могут быть вещества всех трех агрегатных состояний: газы, жидкости, твердые вещества.

Когда катализатор составляет с реагентами одну фазу, катализ называется *гомогенным*. Если же катализатор представляет собой отдельную фазу, то катализ называется *гетерогенным*. Катализаторы по большей части пригодны лишь для стимулирования и проведения определенных реакций. Имеются катализаторы для гидрирования (Ni, Co, Cu, Pt, Pd), окисления (V_2O_5 , WO_3 , PtO_2 , MnO_2 и др.), дегидратации (H_2SO_4 , Al_2O_3 , ThO_2 и др.) и т. п. (приложения 1 и 2).

Катализаторы способны избирательно ускорять лишь одну из нескольких реакций, которые возможны для данного вещества (или смеси веществ) в данных условиях. Свойство избирательности катализаторов особенно важно в органической химии, где, как правило, соединения могут претерпевать превращения в различных направлениях.

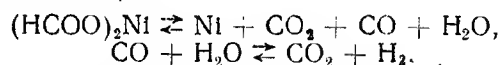
Получение и свойства катализаторов

Катализатор должен получаться из стандартных по чистоте веществ, так как примеси могут оказывать сильное влияние на его активность, которая зависит от состояния поверхности, метода получения и предварительной обработки катализатора.

Готовые гетерогенные катализаторы должны обладать рядом свойств, как-то: активность, стабильность, избирательность, возможно большая длительность работы, малая чувствительность к перегревам, легкость регенерации и т. д. В качестве катализаторов можно применять различные металлы, окислы, кислоты, щелочи, соли, некоторые природные материалы, например глины и другие алюмосиликаты. Большинство катализаторов приготавливают искусственно. Главнейшими методами получения катализаторов являются:

- 1) сухие методы: обжиг, смешение и т. д.;
- 2) влажные методы: осаждение, пропитка и т. д.;
- 3) образование коллоидов;
- 4) получение из сплавов.

Сухие методы. Одним из методов приготовления катализаторов является термическое разложение нитратов, карбонатов, формиатов, оксалатов, ацетатов обжигом при температуре 300—400°. При этом получают окислы металлов или металлы. Так, например, нитрат никеля или кобальта превращают в мелкодисперсный NiO или CoO, которые затем восстанавливают водородом до металла. Аналогично из нитратов можно получать CuO, Fe₂O₃, MnO, ZnO и другие окислы. Обжигом солей нитратов в рассчитанных соотношениях можно получить и смешанные катализаторы. Весьма активным катализатором для гидрирования является никель, образующийся при разложении его формиата (при 200—250°)



Влажные методы. Катализаторы могут получаться путем осаждения из растворимых в воде веществ. Таким путем получают активные окисные катализаторы магния, алюминия, хрома, железа, кобальта, никеля, меди, цинка.

Для получения осажденных катализаторов в лабораторном масштабе чаще всего исходят из водных растворов нитратов или (реже) солей органических кислот. Сульфаты или галоидные соли обычно не рекомендуется брать, так как SO₄²⁻ или Cl⁻, адсорбированные полученным гелем, в большинстве случаев снижают активность катализатора. Осаждение можно проводить водными растворами аммиака, щелочей или карбонатов ((NH₄)₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃) на холоду или при нагревании, в концентрированных или разбавленных растворах.

При приготовлении катализаторов путем осаждения характерной является зависимость активности контакта от природы исходных солей и оснований. Эта зависимость объясняется адсорбцией аниона соли и катиона основания и образованием основных солей, например Al(OH)₂NO₃, которые в значительной степени могут находиться в виде примеси в прокаленном препарате.

Приготавливая катализатор, необходимо проводить пробы на полноту осаждения, но следует избегать избытка осадителя, чтобы не ввести в осадки лишнего количества посторонних ионов. Концентрацию, температуру и быстроту осаждения можно варьировать в самых широких пределах, устанавливаемых эмпирически; например, активные осадки Zn(OH)₂ получают осаждением из очень разбавленных растворов, тогда как активные Cu-катализаторы готовят вливанием концентрированной щелочи в концентрированные растворы нитрата или ацетата меди при 60—80°.

Для получения смешанных и активированных катализаторов лучше всего вести совместное осаждение, т. е. из раствора смеси нитратов в рассчитанных количествах. Расчеты рекомендуются производить на соотношение металлов.

При совместном осаждении гидроокисей из растворов солей гидроокиси осаждаются не одновременно, а в зависимости от pH среды (табл. 1). Таким образом при достаточно хорошем пере-

Таблица 1*

pH осаждения гидроокисей			
Гидроокись	pH осаждения	Гидроокись	pH осаждения
Mg(OH) ₂	10,5	Be(OH) ₂	5,7
Ag(OH)	9,5	Fe(OH) ₂	5,5
Mn(OH) ₂	8,5—8,8	Cu(OH) ₂	5,3
La(OH) ₃	8,4	Cr(OH) ₃	5,3
Ce(OH) ₃	7,4	Zn(OH) ₂	5,2
Hg(OH) ₂	7,3	U(OH) ₄	4,2
Pr(OH) ₃	7,1	Al(OH) ₃	4,1
Nd(OH) ₃	7,0	Th(OH) ₄	3,5
Co(OH) ₂	6,8	Sn(OH) ₂	2,0
U(OH) ₃	6,8	Zr(OH) ₄	2,0
Ni(OH) ₂	6,7	Fe(OH) ₃	2,0
Pb(OH) ₂	6,0		

мешивании первой будет осаждаться та гидроокись, pH осаждения которой имеет меньшую величину.

Одновременное осаждение гидроокисей будет иметь место лишь в том случае, если pH осаждения гидроокисей близки по величине. При совместном осаждении гидроокисей происходит образование смешанных кристаллов, внедрение одной гидроокиси, имеющейся в меньшем количестве, в решетку другой или поверхностная адсорбция осадком, который образуется первым, другого осадка. Свойства выпадающего осадка гидроокисей

* Х. Т. С. Бриттон. Водородные ионы. Госхимиздат, 1936, стр. 314.

(дисперсность, пористость, форма частичек) зависит от температуры и концентрации растворов. Активными формами являются термодинамически неустойчивые состояния вещества, процесс образования которых, согласно теории «пересыщения» С. З. Рогинского, следует проводить в условиях, далеких от равновесия. Полученные осадки следует промывать до исчезновения в промывных водах реакций на OH^- (с фенолфталейном) или NO_3^- (с дифениламином). Даже после самой тщательной отмывки катализаторы содержат некоторое количество адсорбированной щелочи (до 1%), которое обычно не влияет отрицательно на активность катализатора. При недостаточных промывках катализаторы получают со сниженной активностью и быстрее утомляются.

Присутствие избыточной щелочи влияет конденсирующим образом, вследствие чего на поверхности катализаторов образуются пленки из нелетучих продуктов конденсации, затрудняющие адсорбцию. Поэтому, за исключением специальных случаев, необходима тщательная промывка осажденных гелей. После осаждения полученные в сыром виде вещества сушатся при температуре около 100° и измельчаются. Полученные сухим или влажным путем порошки спрессовываются в таблетки на прессе или гранулируются иными методами.

Коллоидные катализаторы. Коллоидные катализаторы применяются в некоторых специальных случаях и готовятся по разработанным рецептам. Коллоидные платину, осмий, палладий и другие благородные металлы VIII группы готовят чаще всего из хлорных или комплексных солей с помощью таких восстановителей, как формальдегид или гидразин, в присутствии защитных коллоидов. Есть и другие методы приготовления, описанные в специальных руководствах.

Сплавные катализаторы. Кроме получения металлических катализаторов путем их восстановления из окислов, они могут быть получены из сплавов металлов с Al или Si, которые удаляются при обработке щелочью в виде растворимых алюминатов или силикатов, оставляя очень дисперсную губку основного металла (*скелетные катализаторы*).

Этот тип катализаторов был впервые предложен в 1924 г. Ренеом. Сплав Ni:Al (1:1) растирают в мелкий порошок и обрабатывают 20—30-процентным раствором NaOH, который растворяет алюминий, в результате остается очень пористая и активная никелевая губка. После промывания водой до полного удаления щелочи полученный катализатор хранят под абсолютным спиртом. Такой катализатор, известный под названием никель Ренея, содержит много адсорбированного водорода и очень пирофорен. При различных гидрированиях он иногда даже более активен, чем платина и палладий. В настоящее время разработано много рецептов полученных катализаторов типа никеля Ренея. Таким путем получают из соответствующих сплавов

алюминия контактные массы с кобальтовым, железным, медным и другими скелетами.

Активация или формирование катализаторов

Полученные сухим или влажным методом катализаторы в большинстве случаев сразу не применяются, а подвергаются предварительному процессу активации. Активация может состоять из нагревания на несколько сот градусов, которое необходимо для того, чтобы перевести промежуточный продукт в активное состояние (например, гидрат окиси в окисел), или из восстановления окислов до металла прогреванием в токе водорода при определенной температуре, восстановления органическими восстановителями или окисления более низко окисленных веществ до более высокой степени окисления в токе кислорода (например, перевод четырехвалентного ванадия V_2O_4 в пятивалентный V_2O_5). Такой процесс формирования катализатора приводит к более благоприятной структуре поверхности. В некоторых случаях активация катализатора происходит и во время самой реакции, так как иногда он сам по себе при проведении опыта делается более активным.

Многие легко восстанавливаемые окиси или гидроокиси предварительно восстанавливаются до металла (Ni, Co, Cu), что является наиболее распространенным методом получения металлических мелкодисперсных катализаторов. Восстановление никелевых гидрирующих катализаторов проводится при температуре около 300°C . Перегревы сопровождаются увеличением роста кристаллов, что приводит к дезактивации катализатора. Формирование катализатора обычно производят в самой реакционной трубке. В тех случаях, когда этого сделать нельзя, например при опытах в автоклавах, восстановленные катализаторы могут некоторое время сохраняться в чистых склянках, промытых чистым азотом или углекислотой. Продолжительное хранение не рекомендуется. Лучше всего применять свежее восстановленный катализатор.

Ряд катализаторов после восстановления обладает пирофорными свойствами, что надо иметь в виду при работе с ними. Необходимо соблюдать осторожность, так как они могут самовоспламениться на воздухе.

Влияние примесей на активность катализаторов

Активность катализаторов может изменяться в широких пределах от введения в них небольших количеств различных примесей или добавок. Последние могут действовать различно: увеличивать активность катализатора и скорость каталитической реакции (промотеры или активаторы) или снижать активность катализатора и скорость каталитической реакции до нуля (антикатализаторы, контактные яды или ингибиторы).

Промоторами называются вещества, прибавляемые к катализатору в относительно малом количестве, сами по себе не активные или мало активные, но повышающие активность, селективность или стабильность основного катализатора. Механизм действия их может быть различен. Он может заключаться в ускорении образования и последующего разложения промежуточных соединений, в задержке кристаллизации катализатора, в увеличении удельной поверхности катализатора, в повышении относительной адсорбции реагирующих компонентов, в увеличении числа и более упорядоченном распределении активных центров вследствие появления границы раздела фаз, в изменении параметров кристаллической решетки основного вещества катализатора.

Отравление катализаторов и антикатализаторы

Отравлением катализатора называется снижение активности, вызываемое введением малых количеств веществ, которые адсорбируются на поверхности и блокируют ее активные центры. В результате протекающей реакции или загрязнений, находящихся в исходных веществах, катализатор может покрыться пленкой, которая затруднит доступ реагентов к поверхности катализатора.

Отравление может быть *обратимым* и *необратимым*. Примером обратимого отравления может служить дезактивация платины, происходящая в присутствии CO , CS_2 , C_2H_4 и пр. Активность платины восстанавливается при устранении загрязняющих примесей. Примером необратимого отравления является действие сернистых соединений при гидрировании в присутствии никеля и ряда других металлов. Более развитая поверхность катализатора делает его менее чувствительным к ядам, так как отравление пропорционально количеству яда. Иногда специально применяют легкое отравление катализаторов для изменения их функции и достижения образования промежуточных продуктов реакции (благоприятствующее отравление).

Промоторы вводятся в катализатор при его приготовлении вместе с другими компонентами. Промотирование и отравление являются частным случаем действия примесей. С. З. Рогинский объединил различные типы влияния примесей общим термином *модифицирование*, характеризуя тем самым двойственность действия температуры каталитического процесса на катализатор с введенными примесями, выражающееся в том, что одно и то же вещество, введенное в определенном количестве в катализатор, может вызвать при одной температуре и концентрации промотирование, при других — отравление. Вместе с тем подчеркивается существенное различие в свойствах промоторов и ядов, последние находясь в небольших количествах в составе катализатора и существенно понижают его активность.

Носители

Носителями называются вещества, сами по себе часто каталитически неактивные, но, будучи примененными в относительно большом количестве, они служат основой, на которую наносится катализатор, или веществом, которое обуславливает соответствующую структуру катализатора. Носители могут быть непористые (асбест, каолин, окись титана и т. п.), имеющие удельную поверхность $5\text{--}50 \text{ м}^2/\text{г}$ и субмикроскопические размеры зерна, и пористые (бентонит, окись алюминия, активированный уголь, силикагель), имеющие удельную поверхность свыше $50 \text{ м}^2/\text{г}$ и пористость более $0,2 \text{ мл}/\text{г}$ (приложение 3). Непористые носители прибавляются обычно к раствору катализирующего компонента в измельченном виде и затем подвергаются высушиванию и тепловой обработке. Пористые носители могут пропитываться раствором активного компонента в виде кусков нужного размера. Применение носителей способствует увеличению дисперсности и поверхности контактов и понижает чувствительность к перегревам и действию ядов. Использование носителей обеспечивает возможность технического применения катализаторов высокой стоимости, как, например, платина и палладий.

Старение и регенерация катализаторов

Со временем катализаторы стареют, что проявляется в снижении каталитической активности. Старение катализаторов обычно вызывается рекристаллизацией и связанными с ними изменениями структуры поверхности.

Во многих случаях дезактивация наступает по другим причинам. Например, поверхность катализатора может покрываться пленкой смолообразных веществ и отложений угля в результате побочных реакций, в данном случае утомленным катализаторам регенерацией можно вернуть полностью или частично их исходную активность.

Методы регенерации очень разнообразны и специфичны для отдельных катализаторов. Такие термически стабильные катализаторы, как Al_2O_3 , ThO_2 , ZnO , Cr_2O_3 , алюмосиликаты и т. д., регенерируются прокаливанием в токе воздуха или кислорода для выжигания из них посторонних веществ, содержащих углерод. Регенерацию катализаторов следует вести при строго контролируемой температуре, так как в противном случае они могут потерять часть своей активности из-за укрупнения кристаллов в результате перегрева. Во избежание опасного повышения температуры часто необходимо разбавлять газы азотом или парами воды. Никелевые и кобальтовые катализаторы регенерируют окислительно-восстановительным методом, который заключается в осторожном окислении катализатора воздухом с последующим восстановлением образующихся окислов.

Алюмосиликатные катализаторы для каталитического крекинга, теряющие через 10 минут свою активность из-за отложения в них кокса, полностью регенерируют горячим воздухом. Активные медные катализаторы регенерируют повторным пропуском водорода при 180—200°.

Существуют и другие методы регенерации: экстракция растворителями, протравление поверхности катализаторов кислотами или щелочами, переосаждение и т. п.

Активность катализатора

При суждении об активности того или иного катализатора в какой-либо химической реакции учитывается количество катализатора, количество участвующих в реакции веществ и время прохождения реакции.

Для реакций гомогенного катализа, в которых действие катализатора пропорционально его количеству, активность катализатора выражается уравнением

$$A_g = \frac{K}{m},$$

здесь K — константа скорости реакции; m — масса катализатора в граммах, или же „числом активности“

$$A'_g = \frac{g}{m\tau},$$

где g — вес образовавшегося продукта; τ — время.

В реакциях гетерогенного катализа такой способ выражения активности катализатора уже не является достаточным, так как существенное влияние оказывает развитие поверхности катализатора, связанное с его пористостью и дисперсностью, т. е. удельная поверхность катализатора. Последняя всего надежнее может быть определена адсорбционными методами, как, например, адсорбцией азота при температуре жидкого кислорода.

Активность катализатора в реакциях гетерогенного катализа выражается константой скорости реакции, отнесенной к единице поверхности, — абсолютная активность

$$A_s = \frac{K}{S}.$$

В тех случаях, когда катализатор имеет форму, легко позволяющую вычислить его геометрическую поверхность, — например пластинка или проволока, — можно приближенно пользоваться при вычислении активности его геометрической поверхностью, хотя последняя вследствие микрошероховатости будет значительно меньше истинной. Активность катализатора гетерогенной каталитической реакции, выраженная количеством продукта, образовавшегося в единицу времени и на единицу поверхности

катализатора, называется удельной активностью, отнесенной к единице поверхности. Удельная поверхностная активность является необходимой и существенной характеристикой катализатора, помогающей более глубокому познанию механизма его действия, несмотря на некоторые справедливые возражения, которые могут быть высказаны против ее применения. Эти возражения основываются на некоторой зависимости результатов измерения удельной поверхности от величины молекул адсорбата и на возможности некоторого изменения величины удельной поверхности в процессе каталитической реакции.

На практике часто ограничиваются характеристикой активности катализатора, относимой к константе скорости к объему катализатора, — объемная активность

$$A_v = \frac{K}{V_k}$$

или по весовому количеству образовавшегося продукта g , отнесенному к единице времени τ и к единице объема катализатора V_k , т. е.

$$A_k = \frac{g}{\tau V_k}.$$

Выраженная таким образом активность может быть названа удельной активностью, отнесенной к единице объема. Она представляет ценность для практики потому, что дает непосредственно представление о производительности единицы полезного объема контактного аппарата. Как метод характеристики активности она была введена Габером и названа объемновременным выходом (О. В. В.).

Целесообразной практической характеристикой активности катализатора является степень превращения (конверсии), т. е. процент выхода целевого продукта в расчете на исходное сырье при условии одинаковости температуры и объемной скорости. Активность катализатора в определенной реакции может быть также выражена объемной скоростью, отвечающей $n\%$ превращения исходного продукта. В этом случае проводятся при определенной температуре опыты при 4—5 различных объемных скоростях для всех сравниваемых катализаторов, и для каждого строится график зависимости процента превращения реагентов от объемной скорости; $n\%$ превращения выбирается таким образом, чтобы отвечающие ему объемные скорости как характеристика активности катализаторов могли быть найдены из графиков для всех сравниваемых катализаторов.

Необходимо иметь в виду, что для определенного количества катализатора выход продуктов каталитической реакции зависит от объемной скорости в разной степени при различных температурах. При достаточно высокой активности катализатора и температуре катализатор может работать еще не всей поверхностью

или объемом, вследствие чего повышение объемной скорости не будет вызывать понижения степени превращения реагентов. Для характеристики активности катализатора поэтому необходимо использовать данные для той области температур и скоростей подачи исходных веществ, в которых работает вся масса катализатора, что проверяется уменьшением выхода при увеличении скорости подачи исходных веществ.

Наиболее надежной и практически важной характеристикой активности катализатора является нахождение оптимальных условий температуры давления и времени контакта, обеспечивающих максимальный выход целевого продукта. Для этого, естественно, необходимо исследование активности катализатора при ряде температур, давлений и объемных скоростей.

Температура и время пребывания вещества на катализаторе

Весовая, абсолютная и объемная активности катализатора и процент выхода характеризуют активность катализатора при определенной температуре ведения процесса. Известно, что константа скорости реакции для многих реакций подчиняется уравнению Аррениуса

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

которое в логарифмической форме имеет вид

$$\lg K = \lg A - \frac{E}{4,57 \cdot T}.$$

В этих уравнениях R — газовая постоянная; A — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; T — температура. Таким образом, имевшие место предложения некоторых авторов судить об активности катализатора в какой-либо реакции по величине энергии активации не вполне правильны, так как скорость процесса может увеличиваться не только за счет уменьшения энергии активации, но и за счет изменения факторов, выражаемых предэкспоненциальным множителем. Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя являются полезной характеристикой каталитической реакции и катализатора и должны обязательно определяться при достаточно полном изучении каталитического процесса.

Энергия активации может определяться графическим путем, если в прямоугольных координатах откладывать $\lg K$ в зависимости от $\frac{1}{T}$. Полученная таким образом прямая имеет $\operatorname{tg} \alpha = \frac{E}{4,57}$, где α — угол наклона и пересекает ось ординат при значении $\lg K = \lg A$. Энергия активации может быть вычислена

также из измерений скорости реакции при двух температурах T_1 и T_2

$$K_1 = A_1 e^{-\frac{E}{RT_1}}; \quad K_2 = A_2 e^{-\frac{E}{RT_2}}.$$

Если первое уравнение разделить на второе, то получим

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_1}}}{e^{-\frac{E}{RT_2}}} = e^{-\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT_2}\right)} = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}.$$

После логарифмирования имеем

$$2,3 \log \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right),$$

откуда

$$E = \frac{2,3 \cdot R \cdot \log \frac{K_1}{K_2} \cdot T_1 T_2}{T_1 - T_2}. \quad (1)$$

Кроме скорости, температура влияет и на положение равновесия, причем это влияние качественно определяется принципом Ле-Шателье. Из этого принципа следует, что повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции (константа равновесия K_p их возрастает) и, наоборот, препятствует образованию веществ, получающихся по экзотермическим реакциям (K_p экзотермических реакций понижается с возрастанием температуры). В математической форме этот принцип в отношении температуры выражается известным из химической термодинамики уравнением

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C,$$

где ΔH — изменение теплосодержания; C — постоянная интегрирования.

При экзотермических реакциях ΔH — отрицательно, следовательно, с увеличением T величина $\ln K_p$ снижается, при эндотермических реакциях ΔH положительно; следовательно, с увеличением температуры K_p увеличивается. Константа равновесия может быть вычислена, если известны изменения свободной энергии ΔF , теплосодержания ΔH и энтропии ΔS , по следующим уравнениям:

$$\Delta F = -RT \ln K_p, \quad (2)$$

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S. \quad (3)$$

Полезной характеристикой каталитических реакций является температура, соответствующая отсутствию изменения свободной

энергии $T_{\Delta F=0} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$, получаемая из формулы (3) в предположении нулевого значения ΔF . Физический смысл $T_{\Delta F=0}$ заключается в том, что при этой температуре одинаково возможны как прямая, так и обратная реакции.

В случае каталитических превращений скорость реакции возрастает с температурой, как у каждой химической реакции, однако при этом часто меняется селективность катализатора. Кроме основной реакции могут идти побочные и последующие, что существенно изменяет характер каталитического процесса. От температуры зависит не только скорость и направление реакции, но и активность и длительность работы катализаторов. Каждый катализатор проявляет максимальную активность при определенной оптимальной температуре. При разработке условий для проведения какой-либо реакции ставится серия опытов, в которых подбирается наиболее благоприятная температура и наилучшее время контакта.

Влияние давления на каталитические процессы

Высокие давления являются мощным средством воздействия на вещество и в большинстве случаев дают возможность получить новые продукты и ускорить течение реакций, поэтому применение высоких давлений получило особенно большое распространение в промышленности за последние 30 лет.

В реакциях, протекающих с уменьшением объема при участии одного или нескольких газообразных компонентов, а также газов с жидкостью, применение повышенных давлений сдвигает химическое равновесие в благоприятную сторону и увеличивает выход конечного продукта. При реакциях, проходящих с участием одного или нескольких компонентов в жидкой фазе, повышением давления можно увеличить температуру до критической температуры жидкого вещества и тем самым повысить во много раз скорость химического процесса.

подавляющее большинство газовых процессов, проходящих под давлением с уменьшением объема, характеризуется незначительной степенью превращения исходной газовой смеси в конечный продукт при однократном прохождении ее через реактор. Степень превращения азотоводородной смеси при синтезе аммиака за один цикл колеблется в пределах 10—40%, при синтезе метанола, гидратации этилена она не превышает 20%, вследствие чего эти процессы проводятся по так называемой циклической схеме с выделением образовавшегося продукта и возвращением непрореагировавшей газовой смеси вновь в реакцию. К процессам, протекающим с уменьшением объема в гетерогенной среде, относятся реакции газообразных веществ с жидкостями (жидкофазное гидрирование, алкилирование, окисление кислородом воздуха и др.) и с твердыми веществами (синтез карбо-

нилов различных металлов, гидрогенизация угля для получения бензина и др.). Указанные процессы осуществляются в периодически действующих приборах или при непрерывной подаче исходных веществ в реакционный аппарат и выводе из него конечных продуктов реакции.

К реакциям, протекающим под давлением в жидкой фазе без изменения объема реагирующих веществ, относятся процессы, идущие при температурах выше их точки кипения (при нормальном давлении), например синтез мочевины из аммиака и углекислоты, процессы омыления, аминирования органических хлорпроизводных и др. Метод высокого давления может дать положительный эффект и в газовых синтезах, идущих без изменения объема, например конверсия окиси углерода с водяным паром.

Широкое применение высоких давлений находит место и при вспомогательных процессах химической технологии: при разделении газов с одновременным применением холода и в абсорбционных процессах при поглощении газов жидкостями. Высокие давления (до нескольких тысяч атмосфер) как метод исследования в настоящее время широко применяются в экспериментальной технике. Исследование веществ при сверхвысоких давлениях привело к неожиданным открытиям и наметило новые перспективы для развития науки и техники.

Влияние времени пребывания реагентов над катализатором

При работе в проточных системах принято относить объем пропущенных в течение определенного времени веществ (количество подведенного газообразного вещества, приведенного к нормальным условиям; см. приложение 4) к единице объема катализатора. Это так называемая *объемная скорость* (О. С.), которая представляет собою отношение приведенного к нормальным условиям объема газа (или пара) V_r , проходящего за час, к объему катализатора V_k при обычном давлении

$$\text{О. С.} = \frac{V_r}{V_k} = \frac{\text{мл газа (или пара) (0^\circ, 760 мм)}}{\text{мл катализатора} \cdot \text{час}}$$

V_k и V_r должны быть, конечно, выражены в одинаковых объемных мерах.

При проведении реакции в паровой фазе при давлении $p = 1$ расчет О. С. можно вести по формуле:

$$\text{О. С.} = \frac{22400 V d}{M V_k}, \quad (4)$$

где V — объем жидкого реагента в час, d — его плотность; M — молекулярный вес. Если над 100 см³ катализатора в час проходят 50 мл С₂Н₅ОН в виде пара, то

$$\text{О. С.} = \frac{22400 \times 50 \times 0,8}{46 \times 100} = 195.$$

Величина $O. C.$ условна, так как порошкообразный или зернистый катализатор занимает лишь часть приписываемого ему объема. При определении объема катализатора пользуются так называемым *насыпным объемом*, причём катализатор отмеряют измерительным сосудом определенного объема. Расчет показывает, что свободное пространство в насыпном объеме, не занятое массой катализатора, не зависит от его раздробленности, составляя около 33,5% от всего объема катализатора.

Протекание гетерогенных реакций зависит от адсорбции реагентов поверхностью катализатора, для чего необходимо соприкосновение газов или паров с контактом в течение некоторого времени. Длительность соприкосновения играет большую роль в гетерогенном катализе, почему в гетерогенных каталитических реакциях учитывается *время контакта* ($B. K.$), т. е. время, выраженное в секундах, в течение которого объем пара или газа находится в контакте с равным объемом катализатора. $B. K.$ есть величина обратная $O. C.$ и выражается формулой

$$B. K. = \frac{3600}{O. C.} \text{ сек.}$$

Так, например, если 100 мл спирта в течение часа проходят над 50 мл катализатора, то, как известно, $O. C. \approx 195$; следовательно, $B. K. = \frac{3600}{195} = 18,46$ сек. Если скорость прохождения спирта повысить вдвое, то при $O. C. = 390$ $B. K. = \frac{3600}{390} = 9,23$ сек. и т. д.

Факторы $O. C.$ и $B. K.$ являются основными при гетерогенных реакциях, определяющими направление и скорость, а также выходы продуктов. Последние зависят, таким образом, от скорости и времени, почему их принято называть объемно-временными выходами, или $O. B. B.$ Они измеряются в миллилитрах или литрах продуктов на 1 мл или 1 л катализатора, что является практической мерой активности последнего.

ЛИТЕРАТУРА

- Беркман С., Д. Моррелл, Г. Эглофф. Катализ в неорганической и органической химии. Гостехиздат, 1949.
 Долгов Б. Н. Катализ в органической химии. Госхимиздат, 1949, стр. 19-46.
 Emmett P. Catalysis, v. 1, 2. New York, 1955.
 Макстед Э. Катализ и его промышленное применение. ОНТИ, 1936, стр. 15-94.
 Schwab G. Handbuch der Katalyse, Bd. I, IV, VI. Athen. 1943.

ГЛАВА I

АППАРАТУРА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 1. АППАРАТУРА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ПРИ ОБЫЧНОМ ДАВЛЕНИИ

Электропечи. В лаборатории гетерогенно-каталитические реакции в проточной системе при нормальном давлении обычно проводят в реакторе — кварцевой или тугоплавкой стеклянной трубке, помещенной в блочную трубчатую электропечь.

В лабораторной практике имеют распространение трубчатые электропечи, состоящие из внутренней трубки из неглазурованного фарфора, закрепленной с помощью керамиковых шайб внутри более широкой керамиковой трубы. Пространство между обеими трубами и между широкой трубой и наружным металлическим кожухом заполняется теплоизоляцией — асбестовой ватой, трепелом или другими теплоизолирующими материалами. Несмотря на принимаемые при изготовлении таких электропечей меры (увеличение при наматывании числа витков нихромовой проволоки на концах электропечи, помещение во внутрь фарфоровой трубки металлического вкладыша), распределение температуры по длине печи недостаточно равномерно. Лучшее распределение температуры по длине дают печи с внутренней трубкой из меди или жаростойкой стали, изолированной от нагревательной проволоки слюдой или листовым асбестом.

Перед началом работы с описанными выше трубчатыми электропечами необходимо определить площадку печи, т. е. участок печи, на котором температура сохраняется постоянной, что даст возможность расположить катализатор в средней части площадки. С этой целью включают обследуемую электропечь в сеть через автотрансформатор ЛАТР-1 или реостат, амперметр на 10 а, поднимают температуру до рабочей и при этой температуре в центре печи, поддерживаемой постоянством силы тока, измеряют распределение температуры по длине печи. Распределение температуры вдоль длины печи замеряется путем передвижения помещенной в кварцевый или пирексовый чехол термодпары и отсчета температуры по милливольтметру. При этом отсчеты произво-

дятся через каждые 5 см после пятиминутного нахождения термopары в каждой точке. Отсчеты для соответствующих положений спая термopары производят дважды (при передвижении слева направо и справа налево) и берут средние значения для построения графика. Полученные результаты изображают графически, нанося по оси ординат температуру печи, а оси абсцисс — расстояние в сантиметрах от левого или верхнего конца печи.

Трубчатые электропечи, выполненные в виде алюминиевого или медного блока, позволяют поддерживать температуру с точностью до 1—2° почти по всей длине печи, что делает излишним для них определение площадки печи.

В условиях работы в лаборатории обычно применяют следующие размеры блочной печи: длина блока 500 мм, диаметр 80 мм, диаметр просверленного центрального канала 35—40 мм, диаметр канала для «термopары печи» (наличие его необязательно) 9 мм, длина 350 мм. Металлический блок изолируется листовым асбестом, поверх которого наматывается нихромовая проволока, служащая для обогрева. Пространство между металлическим блоком и наружным кожухом заполняется теплоизоляцией, например асбестом.

Трубчатые печи удобно устанавливать в лаборатории вертикально, на решетке, состоящей из железных стержней, укрепленных снизу — в пол или стол и сверху — в стену, и связанных между собой одной-двумя горизонтально расположенными штангами.

Реакционные трубки. В качестве реакционных трубок применяют стеклянные трубки различных диаметров из стекла («пирекс» или молибденового), из кварца или фарфора. В некоторых случаях в качестве реактора можно использовать медную или стальную трубку. Реакционная трубка, помещенная в печь, в зависимости от условий опыта и количества насыпаемого в нее катализатора может быть снабжена различными дополнительными устройствами. В простейшем случае сбоку к реакционной трубке припаивается боковой отвод. Вставленная в такой отвод на каучуковой пробке капельная воронка или бюретка позволяет равномерно и непрерывно вводить вещество в зону реакции. Термopара для регистрации температуры вставляется в стеклянном кармане из тугоплавкого стекла и помещается в середину слоя катализатора.

Если в качестве реактора применяется прямая трубка без отводов, то для введения термopары и реагентов на верхний ее конец на каучуковой пробке надевается рогатый форштос с двумя боковыми отводами: более широкая трубка для ввода реагентов и более узкая трубка с краном, припаянная с другой стороны, для ввода в реактор газа (водорода, азота и др.), необходимого для восстановления катализатора или служащего для разбавления. В таком случае термopара помещается в реактор сверху. Нижняя часть трубки оттягивается.

В некоторых случаях, в особенности когда применяется большее количество катализатора, термopару удобнее помещать, вводя ее с нижнего конца реакционной трубки. Тогда в нижнюю часть трубки впаивается карман для термopары и делается отвод для выхода продуктов реакции.

Катализатор в реакторе поддерживается различными способами. Если реакционные температуры невысоки, то в трубках делают вмятины, накладывают небольшой слой стеклянной ваты и на него насыпают слой катализатора. При более высоких температурах в местах вмятин трубки часто лопаются, и более удобно помещать катализатор на специальные подставки-держатели. В верхнюю часть держателя, помещенного через верх реактора в трубку, насыпается слой катализатора на стеклянную вату. Над катализатором обычно насыпают большой слой (20—25 см) стеклянных бус, битого тугоплавкого стекла или мелких трубочек для лучшего испарения поступающей жидкости и подогрева ее паров до температуры реакции.

Подача исходного вещества в реактор. Вещество подается в реактор из бюреток различного типа. Наиболее простой является подача из обыкновенной бюретки. Для того чтобы вещество непрерывно поступало в реактор, бюретки можно соединить по две, укрепляя в насадке типа изогнутого тройника. Для равномерной подачи жидкости в реактор удобнее применить давление на поверхность жидкости в бюретке каким-нибудь инертным газом. Давление газа на поверхность жидкости в бюретке производится из газометра, аппарата Киппа или же непосредственно из баллона с газом через редуктор (водород, азот, воздух) и маностат системы Б. А. Болотова. На рис. 1 изображена установка для проведения гетерогенной каталитической реакции. Давление подаваемого газа указывается ртутным маностатом 1. Количество подаваемого газа (водорода или азота) измеряется по реометру 2. Пропущенный через систему очистителей и осушителей 3 газ поступает в реакционную зону. Температура регистрируется термopарой, введенной в кармане (форфоровом или стеклянном) в середину реактора 4. Для регулировки температуры печи к ней присоединяется терморегулятор. Для восстановления катализатора или проведения реакции водород или другой газ вводится в реактор через боковое отверстие. Над катализатором насыпается слой кусков кварца или тугоплавкого стекла. Исходное вещество помещается в бюретку 5 с капиллярным отводом, соединенным с реакционной трубкой. Выдавливание жидкости из бюретки в реактор производится давлением водорода из баллона при подключенном маностате. Продукты реакции, пройдя холодильник 6, конденсируются в приемнике 7. Несконденсированные газы через отвод в приемнике собираются в газометре. Приемник для лучшего охлаждения жидкости необходимо поместить в лед. Для этого к приемнику присоединяют на пробке перевернутую склянку с отрезанным дном или припаивают широ-

кую цилиндрическую воронку. Относительно летучие вещества можно вводить в трубку реактора путем испарения их из колбы,

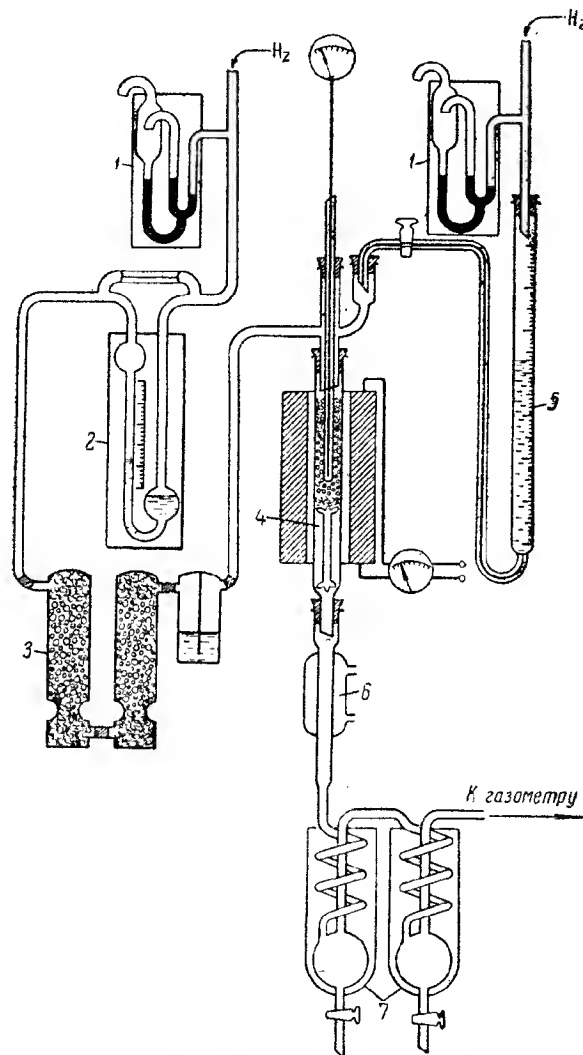


Рис. 1. Установка для проведения гетерогенной каталитической реакции в паровой фазе.

соединенной с реакционной трубкой, или путем пропускания пузырьков инертного газа через нагретую жидкость — струя газа, увлекаемая за собой пары вещества, вводит его в зону реакции.

Твердые вещества помещаются в цилиндр с рубашкой, обогреваемой паром. Для высокоплавких веществ можно применить электрообогрев, обмотав цилиндр нихромовой проволокой на слое изоляции из асбеста.

На рис. 2 изображена установка* для проведения каталитического опыта в стеклянной или кварцевой трубке 1, помещенной в печь, с автоматической подачей реагирующей жидкости в зону реакции; жидкость вытесняется ртутью. Бюретка 11 заполнена ртутью и присоединена через каучуковую трубку и стеклянную трушу с медной или нейлоновой нитью, наматываемой на вал мотора с малым числом оборотов. Такое устройство позволяет жидкости равномерно и непрерывно стекать в реактор. Бюретка заполняется жидкостью через капельную воронку 7.

Вместо ртути, как вытесняющей жидкости, могут быть использованы бюретки, в которых жидкость вытесняется поршнем, равномерно опускающимся при помощи часового механизма 1 (рис. 3), или моторчиком типа СД-2 (120 в, 2 об/мин).** Бюретка представляет собой толстостенный стеклянный цилиндр 4, соединенный капиллярным трехходовым краном 6 с реакционной трубкой 7. К цилиндру притирается стеклянный поршень 3, оканчивающийся головкой. Цилиндр градуируется на деления 0,1—0,2 мл. Вместо бюретки можно взять обыкновенный медицинский шприц, градуированный на деления 0,2 мл. В этом случае в верхней трубке капиллярного трехходового крана припаивается чашечка 5, к которой притирается нижняя часть цилиндра шприца. Чашечка скрепляется с цилиндром шприца жидким стеклом или другой замазкой.

Для соединения бюретки с двигателем служит железный груз 2, состоящий из гири и накладной гайки, отверстие которой соответствует диаметру поршня, на головку поршня помещается резиновая прокладка, и гиря ввинчивается в гайку. У гири сверху имеется ушко, к которому прикрепляется нить или струна, второй конец которой прикрепляется к шкиву. Изменение скорости подачи жидкости достигается изменением диаметра шкива, поэтому необходим набор шкивов различного диаметра в зависимости от предполагаемой скорости подачи. Для пропускания жидкости со скоростью от 0,1 до 0,5 мл/мин применяются шкивы диаметром соответственно от 10 до 50 мм. Вал со шкивом крепится к часовой оси механизма или к соответствующей оси редуктора при помощи соединительной муфты.

Приемники. Приемником может служить простая колбочка, ко дну которой припаивается отвод с краном для выливания продуктов реакции, а сбоку — трубка для отвода газов реак-

* С. Hanch. Chem. Rev., 53, 3, 1953.

** А. М. Левит, Л. Х. Фейдлин. «Заводская лаборатория», 2, 244, 1950.

ции, собирающихся в газометре. Для лучшего охлаждения сравнительно легко летучих веществ, увлекаемых током газа,

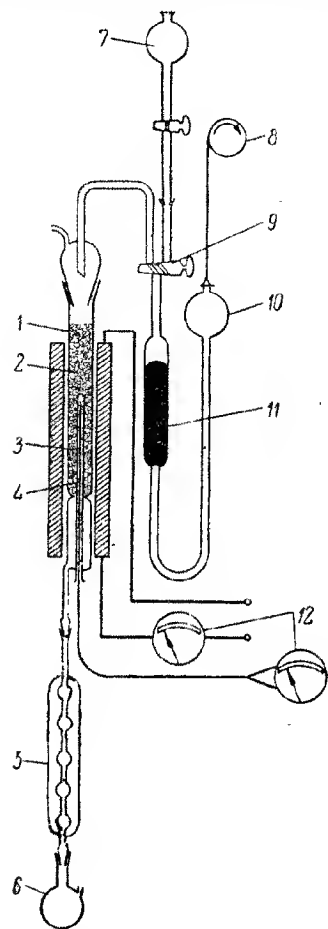


Рис. 2. Установка для проведения каталитической реакции с автоматической подачи жидкости.

1 — реактор (стеклянная или кварцевая трубка); 2 — кварцевая набивка (испаритель); 3 — катализатор; 4 — карман для термометра; 5 — холодильник; 6 — сборник; 7 — капельная воронка; 8 — мотор; 9 — трехходовой кран; 10 — напорная груша; 11 — градуированная бюретка; 12 — термометрические приборы.

к приемнику часто припаивают змеевиковый холодильник (рис. 1). Приемник помещают в сосуд, который представляет

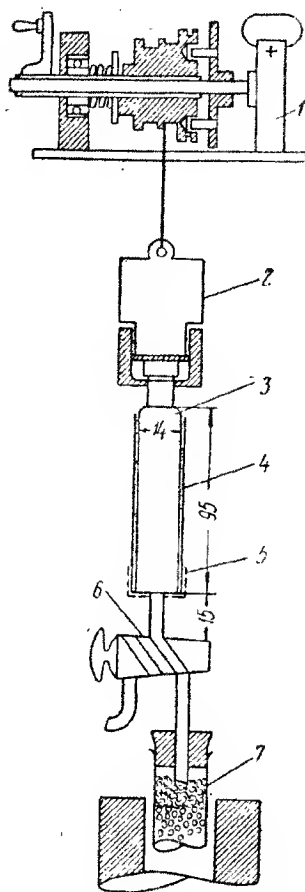


Рис. 3. Установка для равномерной подачи жидкости.

1 — часовой механизм, 2 — железный груз, 3 — стеклянный поршень, 4 — стеклянный цилиндр, 5 — чашечка, 6 — трехходовой кран, 7 — реакционная трубка.

собой обыкновенную склянку со срезанным дном на пробке, смонтированную с приемником. Для улавливания летучих веществ к приемнику присоединяют еще последовательно ловушки, помещенные в сосуд Дьюара, охлаждаемый сухим льдом, или колонки с адсорбентами (активированным углем, силикагелем и т. д.).

§ 2. АППАРАТУРА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Установки для лабораторных исследований, а также для промышленных процессов под давлением представляют собой комплекс различной аппаратуры и оборудования и по своему характеру могут быть разделены на несколько типов:

1) аппаратура, в которой проводятся химические реакции, — автоклавы, реакторы и др.;

2) машины, с помощью которых создаются высокие давления, — компрессоры, насосы и др.;

3) контрольно-измерительные и регулирующие приборы (стр. 37);

4) вспомогательная аппаратура (маслоотделители, сепараторы, фильтры, баллоны для хранения сжатых газов) и арматура (вентили, предохранительные и запорные клапаны, соединительные детали аппаратов и трубопроводов).

Реакционные аппараты высокого давления предназначены для проведения в них химического взаимодействия веществ и различаются по признаку периодичности или непрерывности их действия. Реакционные аппараты (реакторы) представляют собой пустотелый цилиндр, рассчитанный на определенное рабочее давление. Герметичность соединения крышек с корпусом реактора достигается при помощи затворов — уплотнений различных конструкций. В корпусе и крышках аппарата помещаются штуцеры для присоединения манометров, ввода реагирующих веществ и вывода продуктов реакции, карманы для термометра и другие вспомогательные устройства.

Автоклавы. Для лабораторных химических исследований под высоким давлением применяются аппараты, главным образом, периодического действия. В настоящее время известно много различных конструкций автоклава, первым образцом которых можно считать бомбу В. Н. Ипатьева (1901). Простейшим аппаратом является автоклав с ножевым уплотнением 5 (рис. 4), имеющий в верхней части фланец и крышку 4 с головкой 2, к которой присоединяется вентиль 3 и манометр 1. Для замера температуры внутри автоклава через крышку вводится пирометрический карман 7, а для отбора проб и выпуска жидкости из реактора устанавливается специальная сифонная трубка 6, доходящая до дна автоклава. Указанный аппарат может быть использован для проведения каталитических реак-

ций, протекающих в жидкой фазе в присутствии твердых или жидких катализаторов.

Для улучшения условий ведения реакций применяется устройство для механического перемешивания содержимого

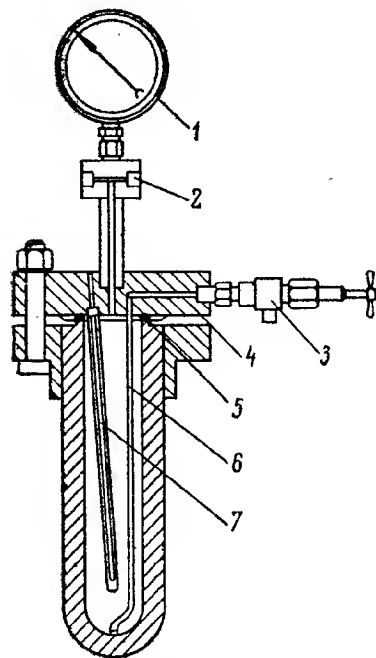


Рис. 4. Автоклав с ножевым уплотнением.

1 — манометр, 2 — головка, 3 — вентиль, 4 — крышка, 5 — ножевое уплотнение, 6 — сифонная трубка, 7 — пирометрический карман.

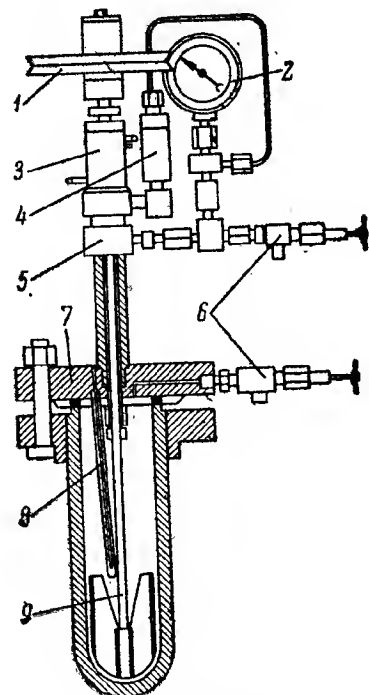


Рис. 5. Автоклав с якорной мешалкой.

1 — шкив; 2 — манометр; 3 — сальниковый холодильник; 4 — масленка; 5 — головка; 6 — вентиль; 7 — крышка автоклава; 8 — карман для термодатчика; 9 — якорная мешалка.

автоклава, что улучшает теплопередачу от внутренней стенки автоклава, обеспечивает равномерную температуру во всем рабочем объеме и создает условия лучшего контакта катализатора с реагирующими веществами.

Применяются автоклавы с мешалками якорного, турбинного, пропеллерного и других типов. Наиболее эффективными мешалками являются пропеллерные и турбинные, но применение их в практике высоких давлений ограничено из-за трудности достижения необходимого сальникового уплотнения вращающего вала при больших скоростях, поэтому более широкое применение в автоклавах высокого давления нашли якорные мешалки.

На рис. 5 изображен автоклав с якорной мешалкой. Мешалка имеет внешний контур, соответствующий форме корпуса автоклава. Такая мешалка может применяться для смешения подвижных жидкостей во время реакции и для перемешивания жидкости со взвешенным катализатором. Скорость вращения якорных мешалок достигает 200—250 об/мин при давлении 300—350 ат. Перемешивающее действие мешалок этого типа очень эффективно, и они могут быть использованы в процессах гидрирования, гидратации, конденсации и др. Нагревание автоклава с мешалками осуществляется при помощи электрических печей (воздушные термостаты). Контроль за температурой в автоклаве производится при помощи термодатчиков, помещенной в карман.

В целях избежания сальниковых уплотнений вращающего вала мешалки существуют конструкции автоклавов с мешалками, в которых электродвигатель помещен в зону высокого давления. Магнитный поток статора короткозамкнутого асинхронного мотора, расположенного снаружи автоклава, вращает ротор, помещенный внутри корпуса из немагнитной хромоникелевой стали типа ЭЯ1Т. Такая конструкция автоклава позволяет работать при давлении до 500 ат, температуре 300—500° и числе оборотов пропеллерной мешалки до 3000. По этому принципу работают автоклавы системы Н. Е. Вишневого (рис. 6).

Пропеллер мешалки расположен в диффузоре (направляющей трубе), что благоприятно сказывается на циркуляции внутри автоклава и создает лучшие условия для перемешивания реагирующих веществ. В таком автоклаве можно вести процесс непрерывно. В один из боковых штуцеров вводится жидкость, в другой — верхний — газ (водород), а через нижний выводятся получающиеся продукты реакции. Для отделения катализатора от продуктов реакции во вре-

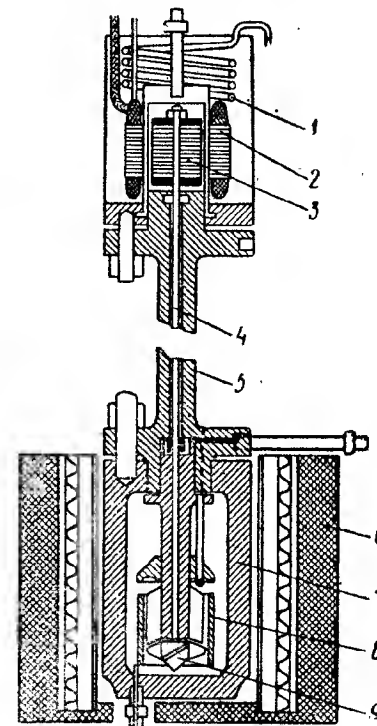


Рис. 6. Автоклав с пропеллерной мешалкой.

1 — холодильник; 2 — статор; 3 — ротор; 4 — вал; 5 — горловина; 6 — электропечь; 7 — корпус; 8 — диффузор; 9 — пропеллер.

мя выпуска последних в корпусе автоклава имеется приспособление, позволяющее разделять жидкость от твердой фазы. Каталитические реакции в автоклаве с такой мешалкой протека-

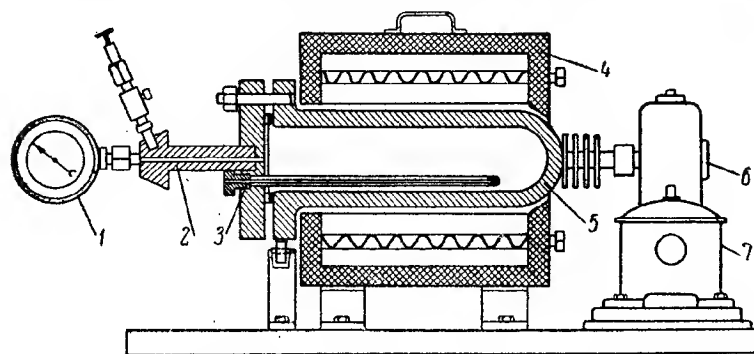


Рис. 7. Вращающийся автоклав с электрообогревом.
1 — манометр; 2 — головка с вентилем; 3 — карман для термопары; 4 — электропечь;
5 — корпус автоклава; 6 — редуктор; 7 — мотор.

ют с большой скоростью, и, таким образом, время реакции сокращается в несколько раз.

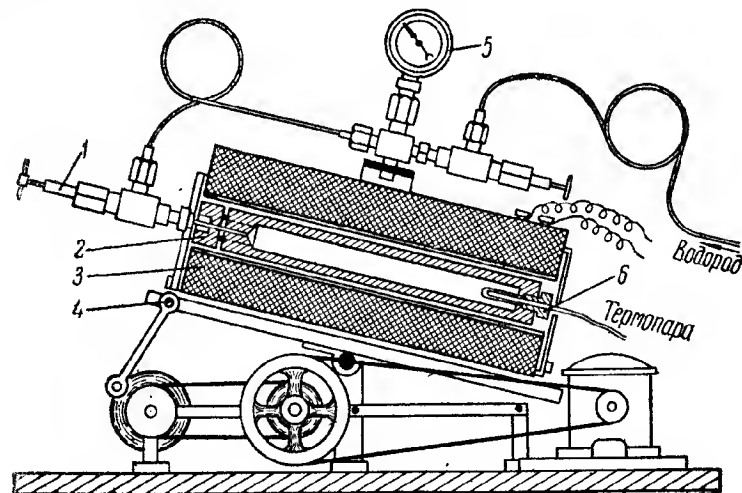


Рис. 8. Установка с качающимся автоклавом.
1 — вентиль; 2 — пробирка высокого давления; 3 — электропечь; 4 — качающееся приспособление; 5 — манометр; 6 — карман для термопары.

Перемешивание содержимого в автоклавах может производиться и без мешалки путем перемещения самого автоклава. Такого типа аппараты применяются при очень высоких давле-

ниях в автоклаве или сильно корродирующем действии среды на набивку сальника; при этом исключается возможность загрязнения продуктов реакции смазкой, поступающей из сальника. В этих условиях перемешивание осуществляется в герметически закрытых, вращающихся, качающихся или сотрясающихся приборах. Вращающийся лабораторный автоклав с электрообогревом показан на рис. 7. Автоклав приводится во вращательное движение от электромотора через редуктор.

На рис. 8 изображена качающаяся установка, в которой в качестве автоклава используются «пробирки» высокого давления емкостью от 50 до 150 мл, работающие при температуре до 500° и давлении до 500 ат. Уплотнение корпуса пробирки производится при помощи ввинчивающейся пробки с медным обтюратором, которая соединена с запорным вентилем высокого давления. Для замера температуры в пробирке через дно корпуса пропущен пирометрический карман, в который помещается термопара. Пробирка вставляется в трубчатую качающуюся электропечь и соединяется гибкой трубкой с манометром и другим запорным вентилем. Последний присоединяется гибкой спиральной медной трубкой к баллону со сжатым газом или к другому источнику давления.

Установки высокого давления. Для проведения циклических или проточных процессов под высоким давлением применяется ряд специальных установок в основном непрерывного действия. К ним в первую очередь относятся циркуляционные установки для проведения газовых каталитических реакций под давлением, которые представляют собой ряд аппаратов, выполняющих в процессе определенные функции. Примером лабораторных установок для проведения непрерывных газовых процессов с циркуляцией являются установка для синтеза метанола из окиси углерода и водорода при давлении до 300 ат и установка для каталитического превращения спиртов под давлением (стр. 157 и 167).

Машины, создающие высокое давление. Наиболее распространенными машинами для создания высокого давления являются компрессоры. При помощи компрессоров производится сжатие газов и накачивание их в замкнутые приборы, а также проводятся процессы, требующие непрерывной подачи газов. Лабораторные компрессоры представляют собой четырех- или пятицилиндровые машины, сжимающие газ соответственно до 300 или 1000 ат, т. е. имеющие в каждой ступени компрессора коэффициент сжатия 3—4. Производительность такого компрессора около 8—10 м³/час.

Компрессор имеет кривошипно-шатунный механизм и маховик, вращаемый электромотором при помощи приводного ремня. Смазка его осуществляется на первой ступени. Сжатый в компрессоре газ проходит маслоотделитель, в котором отделяется основное количество масла, уносимого газом. Таким

компрессором можно сжимать азот, метан, водород, окись углерода и другие так называемые постоянные, неконденсирующиеся при сжатии газы. Сжимать в компрессоре кислород абсолютно недопустимо вследствие того, что кислород с маслом дает сильно взрывчатые смеси. Сжатие газообразных углеводородов затруднительно, так как смазочное масло почти нацело уносится сжатым газом благодаря значительной растворимости в нем масла.

Для осуществления циркуляции газа в замкнутой системе высокого давления применяются циркуляционные насосы, обычно также называемые компрессорами и работающие с небольшим перепадом давления. Циркуляционные насосы

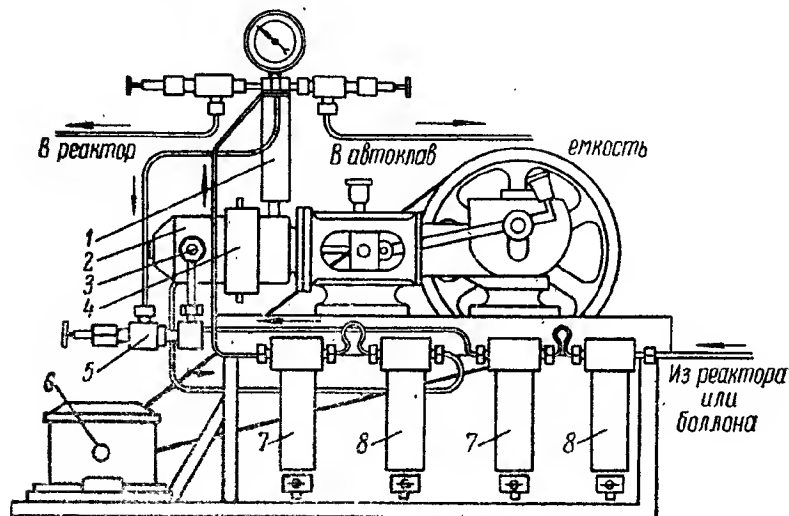


Рис. 9. Циркуляционный насос.

1 — масленка; 2 — цилиндр; 3 — всасывающий и нагнетательный клапана; 4 — рубашка водяного охлаждения; 5 — вентиль байпаса; 6 — электромотор; 7 — фильтры; 8 — маслоотделители.

изготавливают преимущественно поршневого типа с масляной смазкой и приводом от асинхронного электромотора.

На рис. 9 показан поршневой циркуляционный насос производительностью около $2 \text{ м}^3/\text{час}$, рассчитанный на давление 300—350 ат. Регулировка производительности насоса на ходу производится байпасом, перепускающим часть газа из системы нагнетания во всасывающую линию. Смазка цилиндра производится из масленки; масло отделяется от газа в маслоотделителях и фильтрах. Длительная работа насоса, не имеющего водяного охлаждения, невозможна из-за значительного повышения температуры в цилиндре насоса при компрессии газа. Циркуляционный насос может быть использован как односту-

пенчатый компрессор для сжатия газов с 40—50 до 200—250 ат и для подачи их непосредственно в реактор, автоклав или запаянную емкость (баллон, бехельтер).

Для подачи жидкостей в аппаратуру под давлением применяются, главным образом, поршневые насосы, или, как их называют иначе, плунжерные насосы. Эти насосы пригодны для работы как с подвижными, так и с вязкими жидкостями. Регулировка производительности насосов осуществляется изменением числа ходов насоса, изменением длины хода плунжера и другими способами.

На рис. 10 изображен жидкостный двухцилиндровый насос, рассчитанный на рабочее давление до 500 ат при производи-

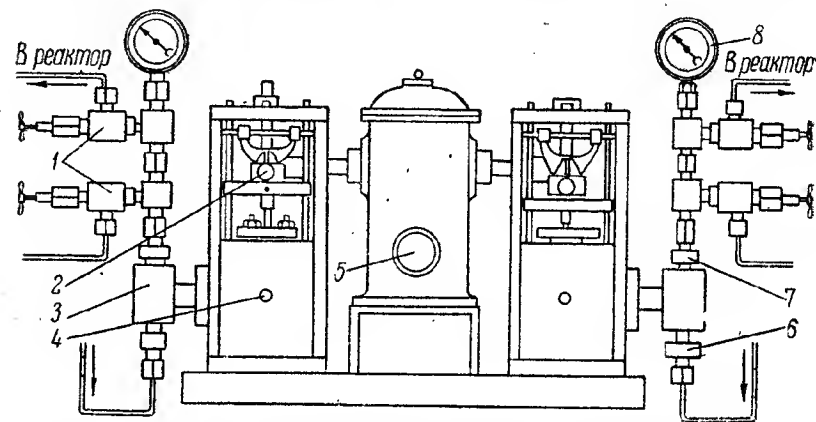


Рис. 10. Спаренный жидкостный насос на 500 ат.

1 — запорные вентили; 2 — кулиса для регулировки насоса; 3 — клапанная коробка; 4 — цилиндр; 5 — редуктор; 6 — всасывающий клапан; 7 — нагнетательный клапан; 8 — манометр.

тельности до $7 \text{ л}/\text{час}$. Производительность насоса регулируется на ходу при помощи кулисного механизма, изменяющего ход плунжера.

Вспомогательная аппаратура. Для лабораторных установок высокого давления, кроме реакторов, являющихся основными аппаратами для проведения процессов, требуется применение тех или иных вспомогательных аппаратов, без которых осуществление процесса зачастую не только затруднительно, но даже невозможно. Вспомогательные аппараты необходимы для подготовки исходного вещества, поступающего на реакцию, и для последующего разделения и обработки продуктов реакции, часть которых обычно может возвращаться в цикл, а другая часть отходит в качестве целевого продукта.

Ниже рассматриваются некоторые вспомогательные аппараты и детали высокого давления, применяющиеся на работающих установках.

Подогреватели и испарители, как правило, применяются для предварительного нагрева и испарения веществ, участвующих в химическом процессе. Подогреватели выполняются в виде отдельных аппаратов (выносные) или же размещаются внутри самих реакционных аппаратов.

Конструкция выносных подогревателей-испарителей зависит от свойств подогреваемых веществ, их начальной и конечной температуры и выбранного источника тепла. Электрические подогреватели конструируются по типу трубчатых печей с нагревательными секциями, расположенными вне труб.

Холодильники-конденсаторы. На установках высокого давления применяются холодильники-конденсаторы, по

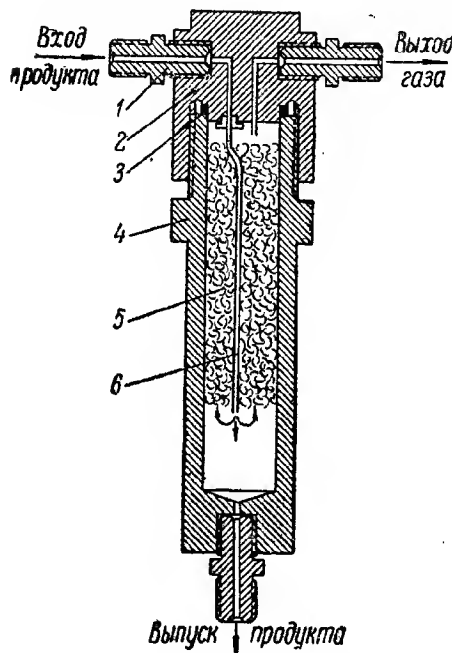


Рис. 11. Сепаратор — фильтр.

1 — ниппель; 2 — крышка; 3 — обтуратор;
4 — корпус; 5 — фильтр (волоконный материал); 6 — трубка сепаратора.

своему устройству сходные с аппаратами, работающими под нормальным давлением (змеевиковые, труба в трубе и т. д.). Особенности отдельных конструктивных деталей определяются спецификой работы под высоким давлением. Конструкция аппаратов по типу труба в трубе или холодильники в виде змеевиков, помещенных в кожухах с проточной водой, хорошо оправдали себя в работе и имеют весьма высокие коэффициенты теплопередачи.

Сепараторы применяются для грубого, а фильтры для более полного разделения газообразной и жидкой фаз. Сепараторы обычно устраивают по принципу простого разделения потоков газа и жидкости. Фильтры, как правило, служат для очистки газа от взвесей (туманов) жидкой фазы. Для этой цели в них применяют разного рода

насадки или набивки из волокнистого материала.

На рис. 11 показан тип сепаратора в комбинации с фильтром, применяющийся для отделения жидких продуктов реакции от газа на установке синтеза метанола из окиси углерода и водорода, а также для улавливания масла, уносимого газом при циркуляции последнего насосом. Установка сепараторов и

фильтров на циркуляционных установках крайне необходима для осуществления полноты отделения жидкой фазы от газовой, так как попадание жидкости на клапаны насоса нарушает работу последнего, а унос капелек масла газовым потоком из циркуляционного насоса в реакционную зону ведет к быстрому снижению активности катализатора.

Эксперимент, проводимый при высоких давлениях, требует особо тщательной сборки аппаратуры. Качество сборки целиком зависит от качества изготовления деталей установки.

На лабораторных установках высокого давления соединение труб и присоединение их к аппаратам, арматуре и приборам чаще всего осуществляется при помощи соединительных и нажимных гаек, ниппелей и других резьбовых соединений. На рис. 12 приводятся некоторые конструкции соединений. В лабораторных условиях на резьбовых соединениях обычно применяется правая и левая дюймовая трубная резьба, чаще всего используются резьбы от $\frac{3}{8}$ до $\frac{3}{4}$ ". Ниппели с помощью стягивающей гайки с односторонней или с право-левой резьбой используются для присоединения к аппарату различных деталей установки. Гораздо более удобным соединением является конус, прижимаемый специальной гайкой к конусному седлу. Этот вид соединения очень часто применяется для присоединения к аппаратам медных и стальных трубок. Конус к трубкам высокого давления припаивается твердым припоем или приваривается.

Вентили по своему назначению можно подразделить на регулировочные и запорные. Для регулирования скорости потока и дросселирования, осуществляемого иногда при больших перепадах давления, применяются обычно вентили с конусной шпилькой (штоком). Угловой регулирующий вентиль (рис. 13) применяется на установках для точной регулировки подачи небольших количеств газа и жидкости под давлением до 1000 ат. Сальник вентиля имеет полихлорвиниловую или асбесто-графитовую набивку.

Запорные вентили предназначены как для полного перекрытия прохода, так и для быстрого снятия давления в аппаратуре (выпуск газа или жидкости). Вентили изготавливаются с возможно широким проходом, причем конус штока даже при незначительном повороте ручки вентиля не должен создавать значительного сопротивления для прохода жидкости или газа. На рис. 14 изображены два запорных вентиля: прямопроходный, рассчитанный на давление до 400 ат, и угловой — на рабочее давление до 1000 ат.

Хранить и транспортировать газы под давлением благодаря уменьшению габаритов сосудов очень удобно. Использование газа из баллона производится открытием вентиля.

Газы под давлением могут находиться в баллонах сжатыми (водород, азот, кислород), сжиженными (углекислота, аммиак,

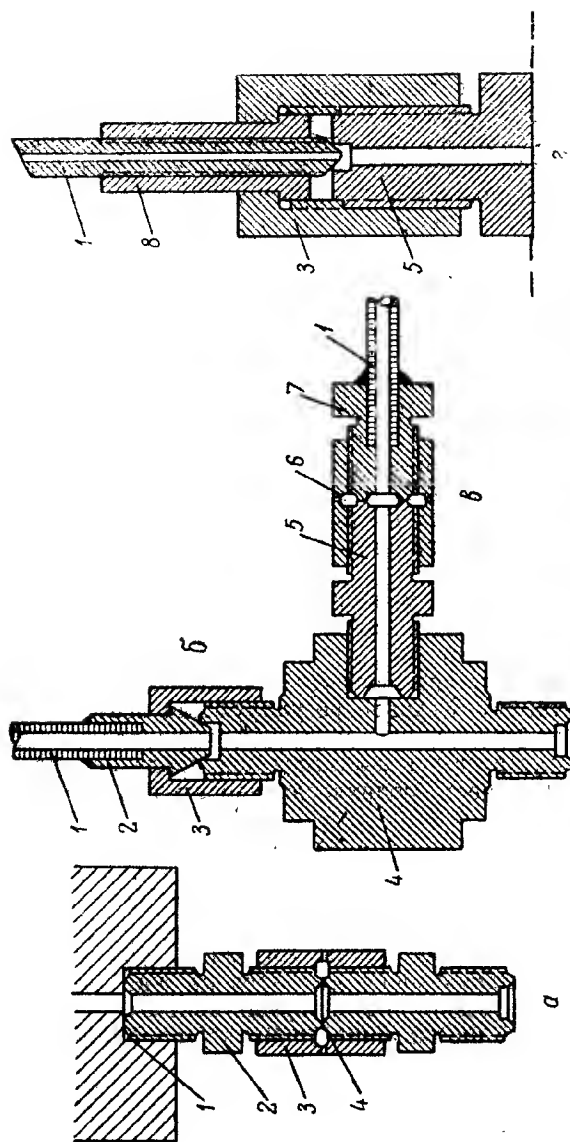


Рис. 12. Соединительные детали высокого давления.

а — соединение двух ниппелей; 1 — корпус аппарата; 2 — ниппель; 3 — соединительная гайка; 4 — уплотнение выступающей трубки при помощи полупальца; б — присоединение трубки к нажимной гайке; в — присоединение трубки к нажимной гайке; 1 — трубка высокого давления; 2 — конус; 3 — нажимная гайка; 4 — тройник; 5 — ниппель; 6 — соединительная гайка; 7 — полуниппель; 8 — прижимная втулка.

хлор, этилен) или растворенными (как ацетилен в ацетоне) в баллоне, заполненном пористой массой.

Баллоны изготавливаются из углеродистой стали и имеют большой вес. Согласно правилам, баллон должен иметь четко выбитые паспортные данные и для внешнего отличия, а также и для предохранения от коррозии окрашиваться масляной или

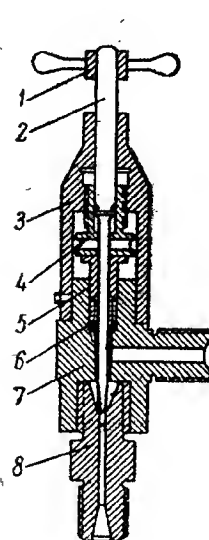


Рис. 13. Вентиль точной регулировки.

1 — ручка; 2 — шток; 3 — фланец; 4 — нажимная гайка; 5 — бокс сальника; 6 — сальник; 7 — корпус вентиля; 8 — ниппель.

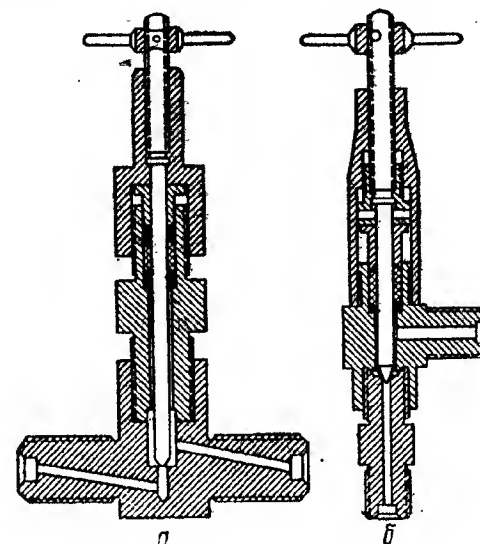


Рис. 14. Запорные вентили высокого давления.

а — прямоходный вентиль на 400 ат. б — угловой вентиль на 100 ат.

эмалевой краской в определенные цвета. Баллоны имеют надписи, указывающие наименование газа, для которого они предназначены. В приложении 6 приведена таблица газов, хранящихся в баллонах под давлением, и отличительная окраска их.

Правила эксплуатации. Аппаратура, предназначенная для работы под высоким давлением, как правило, должна устанавливаться за специальным ограждением. Такими ограждениями являются различной конструкции защитные кабины, изготовленные из стальных листов или из железобетона, толщина стенок которых зависит от рабочего давления. Вход в кабину во время работы абсолютно недопустим. Поэтому на установках высокого давления имеется возможность открывать и закрывать все вентили и наблюдать за давлением и температурой снаружи.

В случае выявления неполадок в работающей аппаратуре высокого давления (утечка газа вследствие негерметичности прибора, закупорка трубопроводов или вентилей и др.) необходимо немедленно приостановить работу установки, выпустить газ по аварийной линии в атмосферу и выключить обогрев. Лишь после полного охлаждения и продувки аппарата инертным газом (азот, углекислота) можно приступить к ликвидации дефектов.

Большую опасность представляет работа на аппаратах под нагревом. При нарушении условий технологического процесса стенки их могут перегреться и вследствие этого потерять прочность. Кроме того, давление в закрытом сосуде может сильно возрасти за счет повышения температуры сжатого газа. К работе, проводящейся при высоком давлении, допускается только хорошо инструктированный персонал, знающий аппаратуру и осведомленный о мерах предосторожности при соответствующей работе. Работа при высоком давлении может быть безопасна при условии строгого соблюдения технологического режима и всех правил техники безопасности.

ЛИТЕРАТУРА

- Берли А. Я. Техника лабораторной работы в органической химии. М.—Л., Госхимиздат, 1952.
- Бриджмен П. В. Новейшие работы в области высоких давлений. ИЛ, 1948.
- Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии, ч. 1. Общие приемы лабораторной работы. М., ИЛ, 1950.
- Корндорф Б. А. Техника высоких давлений в химии. Госхимиздат, 1952.
- Мортон Г. Лабораторная техника в органической химии. Госхимиздат, 1941.
- Справочник по технике безопасности и промышленной санитарии. Профиздат, 1950.
- Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких давлениях. Госхимиздат, 1958.
- Чмутов К. В. Техника физико-химического исследования. Госхимиздат, 1954.

ГЛАВА II

КОНТРОЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 1. ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ГАЗОВОГО ПОТОКА РЕОМЕТРОМ

Для определения скорости и количества газа, протекающего через какую-либо систему в определенный отрезок времени, применяют реометры. Реометр представляет собой обычный дифференциальный манометр (рис. 15), отводные трубки которого соединены между собой капиллярной трубкой. Если газ пропускать через такую трубку, то на концах трубки создается разность давлений, обусловленная сопротивлением газовому потоку в узкой части трубки. Пользуясь определенным соотношением между скоростью потока и полученной разностью давлений, определяют расход газа, протекающего через прибор в единицу времени. Разность давлений регистрируется по манометру. Различному уровню жидкости в манометрической части реометра соответствует определенная скорость протекания газа. С увеличением скорости пропускания газа через один и тот же капилляр увеличивается разность уровней жидкости в реометре.

Реометры имеют шариковые расширения для смягчения толчков газа, которые могут возникнуть в системе. Реометр конструктивно оформляется так, чтобы обеспечить автоматический слив жидкости при ее перебросе, неизбежном при резких перепадах давления. В качестве заполняющей жидкости в реометрах применяют воду, керосин, ртуть и другие жидкости. Прибор присоединяется к установке при помощи каучуковых трубок.

В лабораторных реометрах с капиллярными трубками характер движения струи газа зависит от диаметра капилляра. Если сечение капилляра достаточно мало, то струя газа имеет ламинарный характер и подчиняется закону Пуазейля. Количество протекающего газа находится в этом случае в прямой зависимости от разности давлений Δh до и после капилляра. Величина Δh выражается через разность уровней измеряемого

столба жидкости h определенного удельного веса, заполняющей манометр при постоянном удельном весе газа, проходящего через капилляр.

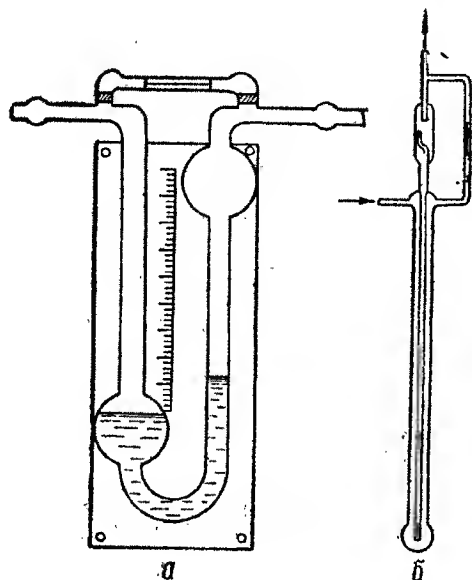


Рис. 15. Типы реометров.

а — реометр обычного типа; б — реометр с автоматическим сливом.

Скорость газа u в капилляре в мл/мин может быть выражена уравнением

$$u = f \frac{dh}{\eta}, \quad (5)$$

здесь d — плотность жидкости, наполняющей реометр; η — коэффициент динамической вязкости; f — коэффициент, характеризующий капилляр;

$$f = \frac{\pi r^4}{8l} = \text{const},$$

где r — радиус и l — длина капиллярной трубки реометра. Величину $\mu = f \frac{d}{\eta}$ называют постоянной реометра. Подставляя величину μ в формулу (5), получим

$$u = \mu h.$$

Реометр перед применением надо градуировать.

Градуировка реометра. В случае заполнения реометра водой перед началом градуировки вода подкрашивается несколькими

каплями раствора двуххромовокислого калия, и на шкале реометра наносится нулевая точка. Для реометра изготавливается набор капилляров различного сечения, работающих в соответствующих интервалах скоростей. Для градуировки применяется прибор, схема которого изображена на рис. 16. Этот прибор состоит из регулятора давления 5, аспириатора 2, реометра 4 и манометра 1. Сначала посредством трехходового крана 3 реометр соединяют с окружающей атмосферой и начинают пропускать через реометр некоторый ток воздуха из большого газо-

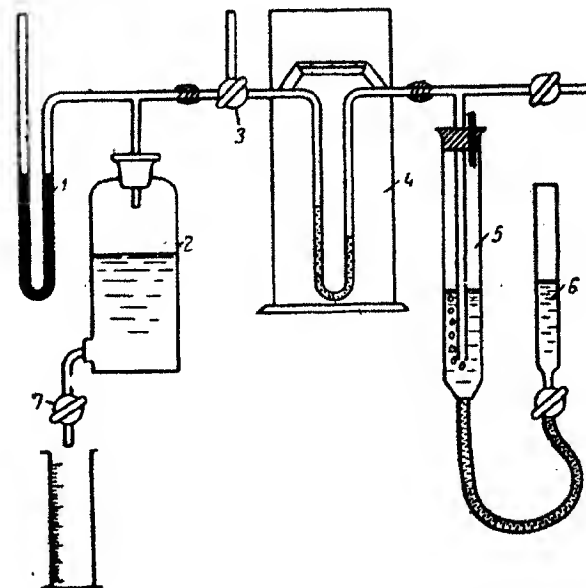


Рис. 16. Схема градуировки реометра.

метра так, чтобы избыток его выходил пузырьками через трубку регулятора давления 5; изменяя положение уравнительной груши 6, устанавливают желаемую разность уровней жидкости в трубке реометра. Полученную таким образом точку отмечают на временной шкале реометра. После этого, поворачивая кран 3, реометр соединяют с аспириатором 2, одновременно открывая также и кран 7. По количеству воды, вытекающей за определенный промежуток времени, судят о скорости тока воздуха, которая соответствует показанию, наблюдаемому по реометру. Калибровка реометра ведется при постоянном давлении, контролируемом манометром 1, соединенным с аспириатором.

Определения выполняют для 5—6 различных положений столба манометрической жидкости и строят график зависимо-

сти между скоростью протекающего газа и показаниями реометра, выраженными в миллиметрах столба манометрической жидкости.

Если реометр отградуирован на газ определенной вязкости η_1 , но необходимо произвести замер расхода другого газа с вязкостью η_2 , то расчет ведут по формуле

$$u_2 = u_1 \frac{\eta_1}{\eta_2},$$

где u_1 — скорость первого газа в *мл/мин*, определенная экспериментально; u_2 — скорость второго газа в *мл/мин*. Величины вязкости, необходимые для определения скорости проходящего через реометр газа, приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Вязкость газов, выраженная при температуре 20°

Название газа	Вязкость мкпз	Название газа	Вязкость мкпз
Водород	88	Углекислота	147
Кислород	198	Бутан и изобутан	74
Азот	174	Этилен	101
Воздух	180	Изобутилен	78
Оксид углерода	177		

§ 2. ИЗМЕРЕНИЕ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Измерение и регулирование температуры необходимо почти в каждой экспериментальной работе, особенно в области катализа, и может быть осуществлено с помощью различных приборов. Действие этих приборов основано на изменении свойств рабочего вещества с изменением температуры. В жидкостных термометрах для данной цели используется тепловое расширение жидкости, в термометрах сопротивления — сопротивление электрическому току, в термоэлементах (термопарах, термобатареях) — термоэлектродвижущая сила.

Выбор прибора для измерения, а также для регулирования температуры должен производиться в соответствии с поставленными в работе целями и условиями проведения опытов. В работах по органической химии для измерения температуры в большинстве случаев используются ртутные термометры. Поэтому важно рассмотреть пределы применимости ртутных термометров и ошибки, возможные при пользовании ими. Ртутные термометры позволяют проводить измерения температур в области от -35 до $+800^\circ$. Термометры для температур выше 350° изготавливаются из стекла супремакс или из прозрачного кварца, в которых ртуть находится под давлением азота до

80 ат. Для более точных измерений высоких температур ртутные термометры обычно заменяются термометрами сопротивления или термопарами. Однако ртутные термометры на малые интервалы температур еще находят применение в калориметрии и других работах, требующих значительной точности.

Источниками ошибок при измерении температуры с помощью ртутных термометров могут являться: изменение объема резервуара при высоких температурах, влияние атмосферного и гидростатического давления, термическая инертность и выступающий столбик ртути вследствие неполного погружения термометра в измеряемую среду. Однако точность большинства обычных измерений в химической лаборатории требует введение лишь одной поправки — на выступающий столбик. Прочие поправки сравнительно невелики, и ими можно пренебречь. Поправка на выступающий столбик вычисляется по формуле

$$\Delta = (t - t_1) \cdot 10^{-4},$$

где t — наблюдаемая; t_1 — средняя температура выступающего столбика ртути, определенная при помощи второго термометра, резервуар которого соприкасается с первым термометром на середине длины выступающего столбика ртути. Значения Δ даны в приложении 5.

Термометры сопротивления обычно изготавливаются из отожженной платиновой проволоки диаметром 0,1 или 0,05 мм. Платина является металлом, который можно получать в чистом состоянии с хорошо воспроизводимыми свойствами; к тому же она относительно мало подвержена процессу старения, а также воздействию газов и паров в широкой области температур. Электрическое сопротивление может быть вообще измерено с высокой степенью точности, что позволило создать один из лучших способов измерения температуры. Платиновый термометр сопротивления полностью удовлетворяет следующим необходимым условиям: однозначность изменения сопротивления с температурой, сравнительная простота зависимости от температуры и воспроизводимость показаний. Кроме платины для изготовления термометров сопротивления можно использовать и другие металлы (никель), сплавы или смеси окислов металлов. Из последних изготавливаются термисторы; постоянство и воспроизводимость их характеристик доведены до такой степени, что термисторы в настоящее время используются для различных целей, в том числе и для термометров сопротивления. Термисторы имеют отрицательные температурные коэффициенты сопротивления, величина которых при обычных температурах примерно в 10 раз больше, чем у платины. Для измерения сопротивления термометра сопротивления чаще всего используют мост Уитстона постоянного тока.

Измерения температуры часто производятся термопарами, изготовление которых значительно легче, чем изготов-

ление термометра сопротивления. Термопары обычно оказываются удобнее термометров сопротивления, так как термопарой можно измерять, вследствие ее малых размеров, температуры в любой точке системы.

Необходимо привести здесь некоторые основные положения, без знания которых при работе с термоэлектрическими цепями можно легко допустить значительные ошибки.

В цепь, составленную из двух различных металлов (рис. 17), включен прибор, показывающий наличие тока. Если температуры обоих мест соединения металлов различны, можно обнаружить появление тока в цепи. Если поддерживается одна из температур постоянной и физическое и химическое состояние

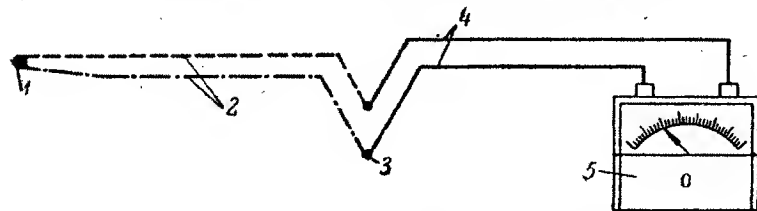


Рис. 17. Схема термопары, соединенной с электронизмерительным прибором. 1 — измеряющий спай; 2 — металл А и В; 3 — холодный спай; 4 — медные провода; 5 — измерительный прибор.

металлов не изменяется, то термоэлектродвижущая сила (ТЭДС), вызывающая появление тока, является однозначной функцией разности температур. Такая система носит, как известно, название *термопары*. Можно соединить последовательно несколько термопар, при этом возникает ТЭДС, равная сумме ТЭДС отдельных термопар. Такое устройство называется *термобатареей*. Выбор термопары должен определяться следующими условиями:

1) величина ТЭДС должна быть достаточной для того, чтобы ее можно было точно измерить;

2) термопара должна быть устойчива по отношению к окислению и коррозии;

3) термоэлектрическая характеристика термопары не должна заметным образом изменяться при работе.

Наиболее часто используемые для изготовления термопар комбинации металлов и сплавов перечислены в табл. 3.

В очень большом диапазоне температур от 200 до 1500° хорошо применима платина-платинородиевая термопара: платина и сплав 90% Pt + 10% Rh, обладающая, правда, небольшой ТЭДС, но зато отличающаяся очень хорошей воспроизводимостью показаний. При высоких температурах платина-платинородиевые термопары дают 10—14 мкВ/град, вместо 40—55 мкВ/град, обеспечиваемых другими термопарами из неблагородных металлов. Хромель-алюмелевые термопары более стой-

ки против окисления по сравнению с другими термопарами из неблагородных металлов и более пригодны для измерения температуры в интервале от —100 до 1200°С.

Группа сплавов, содержащих примерно 56% Cu и 44% Ni, называется *копелем*. Все сплавы этого состава обладают довольно малым температурным коэффициентом сопротивления. Железо-копелевые термопары дают более высокую ТЭДС, чем другие термопары из неблагородных металлов. Они могут широко применяться для измерения температур ниже 750°. Медно-копелевые термопары могут использоваться в основном при точных измерениях температуры ниже 350°. Для измерения более высоких температур в атмосфере воздуха они не пригодны из-за окисления меди.

В случае более точных измерений используют хромель-копелевую термопару, у которой изменение ТЭДС, приходящееся на 1° значительно больше, чем у других термопар (см. табл. 3).

Монтаж термопар. Пользуясь табл. 3, нетрудно выбрать подходящую пару термоэлектродов для составления термопары, предназначенной для измерения температуры в заданных преде-

Таблица 3
ТЭДС различных термопар (в мВ) на 1 спай (холодный спай при 0°)

Тип термомпары	Температура, °С									Область температур применения, °С
	—50	—20	20	100	300	500	700	900	1000	
Платина — платинородий*** Хромель — алюминий*** Хромель — копель**** Железо — копель Медь — копель	—	0,109	0,115	0,640	2,340	4,210	6,249	8,426	9,566	от 0 до +1450°
	—1,86	—0,77	0,80	4,10	12,21	20,64	29,14	37,36	41,31	от —200 до +1200
	—3,11	—1,27	1,31	6,25	22,90	40,15	57,75	—	—	от —200 до +750
	—2,55	—1,05	1,09	5,75	18,10	30,90	44,10	—	—	от —200 до +750
	—2,10	—0,86	0,89	4,75	16,48	30,15	—	—	—	от —200 до +350

* Данные взяты из ГОСТ 3044-45.

** Сплав из 90% никеля и 10% хрома.

*** Сплав из 95% никеля, 2% алюминия, 1% кремния и 2% марганца.

**** Сплав из 56% меди и 44% никеля.

ях. Длина и диаметр термопары определяются условиями измерения. Лабораторные термопары делаются из проволоки диаметром от 0,2 до 1,0 мм. При выборе материала для изготовления термопары следует обратить особое внимание на однородность проволоки по химическому составу и предварительную термическую обработку (отжиг).

Горячий спай для термопар из благородных металлов делается пайкой или сваркой скрученных концов проволоки. Термопары хорошо спаиваются серебром; спайка особенно незаменима при изготовлении тонких термопар. Для этой цели защищенные термоэлектроды в месте будущего спаия обматываются тонкой серебряной проволокой (0,1—0,2 мм); слабо нагретое место спайки посыпается порошком буры. Затем расплавляют серебряную скрутку в пламени паяльной горелки, и как только серебро расплавилось, спай погружают в воду.

Сварку концов термопар в лаборатории можно с успехом проводить на маленькой электрической дуге, которая включается в сеть переменного тока последовательно через реостат, рассчитанный на 6—7 а. В пламени такой дуги сварка проволок идет хорошо в присутствии буры. Термопары из благородных металлов свариваются также на вольтовой дуге, но без нанесения флюса. Сварку можно делать впритык; такая сварка бывает необходимой при починке разорванных электродов. При работе с дугой необходимо надевать резиновые перчатки и темные защитные очки.

Подготовка термопары для работы в определенных условиях должна отвечать следующим требованиям:

- 1) изоляция термоэлектродов друг от друга и от арматуры;
- 2) защита термопары от непосредственного воздействия измеряемой среды;
- 3) придание термопаре механической прочности при одновременном создании надежных контактов включения термопары в цепь.

Главнейшими материалами для изоляции термоэлектродов являются: асбест, кварц, фарфор, шамот и другие огнеупорные материалы. Асбест является весьма удобной изоляцией, применяемой при температуре до 600—700°. При более высоких температурах асбестовый шнур становится рыхлым и рассыпается. Фарфор, шамот, магнезит применяются для изоляции в виде коротких трубочек с одним или двумя каналами. Двухканальные трубки удобны для изоляции сравнительно тонких термопар (главным образом платиновых).

Выбор внешней защитной трубки чехла для термопары является не менее важным, чем вопрос об изоляции термоэлектродов. Внешний чехол должен предохранять электроды от воздействия различных газов, обладать механической прочностью, выносить резкие колебания температуры и, главное, обладать хорошей теплопроводностью для того, чтобы термопара быстро

воспринимала изменения температуры. Защитные чехлы могут быть изготовлены из металлов и неметаллических материалов. Наиболее употребительны защитные чехлы из меди, латуни, железа и нержавеющей стали. Из всех приведенных материалов заслуживает внимания нержавеющая сталь, которая обладает высокой механической прочностью и антикоррозионными свойствами при высоких температурах.

Неметаллические защитные чехлы изготавливаются из пирекса, кварца, фарфора, шамота и других материалов. Они имеют существенные недостатки: слабая механическая прочность, плохая теплопроводность. Однако защитные чехлы из стекла пирекса или кварца наиболее часто применяются в практических работах по органической химии или катализу вследствие устойчивости к воздействию реакционной среды. Применение термопарных трубочек обычно затрудняет быстрое приведение температуры спаия термопары к температуре измеряемой среды, потому что между спаием и средой вводится дополнительное термическое сопротивление. Однако тепловую инерцию можно уменьшить путем улучшения теплового контакта за счет увеличения площади соприкосновения спаия с поверхностью и погружением термопары как можно глубже в нагреваемую среду (вещество).

Конструктивные формы термопар отличаются разнообразием. В простейшем случае это просто два изолированных друг от друга проводника, оплетенных вместе общей асбестовой шнуровой изоляцией. К термоэлектродным проводам определенной длины присоединяются пайкой медные тонкие изолированные, многожильные провода, предназначенные для соединения с измерительным прибором. Место соединения электродных проводов с медными называется *холодными спаиями*, и обычно их помещают в две пробирки и заливают парафином. Особое внимание нужно уделять температуре холодных спаев. Температуру этих спаев необходимо поддерживать такой же, при какой производилась градуировка термопары. Наиболее удобной температурой является точка таяния льда. Холодные спаи, заключенные в пробирки, помещают в стакан Дьюара, наполненный колотым льдом или снегом.

На практике встречается необходимость в измерении температур в ряде точек длинной трубки. При невозможности радиального ввода термопар целесообразно применение сложной термопары, имеющей несколько самостоятельных горячих спаев. Принцип устройства такой термопары иллюстрируется на рис. 18. Такой тип термопары не может быть, однако, рекомендован для точных физико-химических исследований.

В термическом анализе металлов и сплавов и в ряде других исследовательских работ встречается необходимость в измерении разности температур между двумя нагретыми объектами. Подобные измерения проводят путем применения дифференциальной термопары. ТЭДС дифференциальной термопары за-

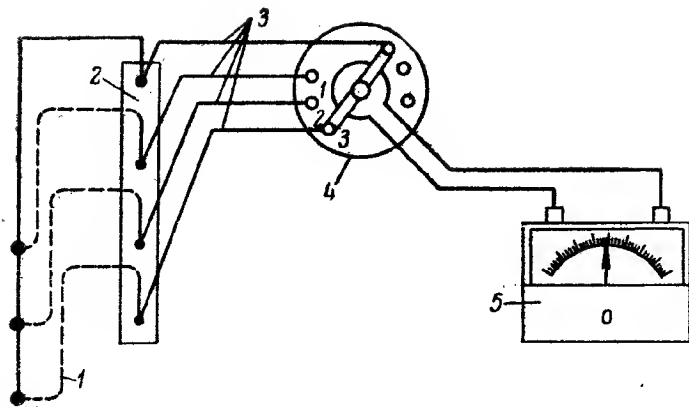


Рис. 18. Схема многоточечной термопары.

1 — трехточечная термопара; 2 — холодные спаи; 3 — соединительные медные провода; 4 — переключатель; 5 — измерительный прибор.

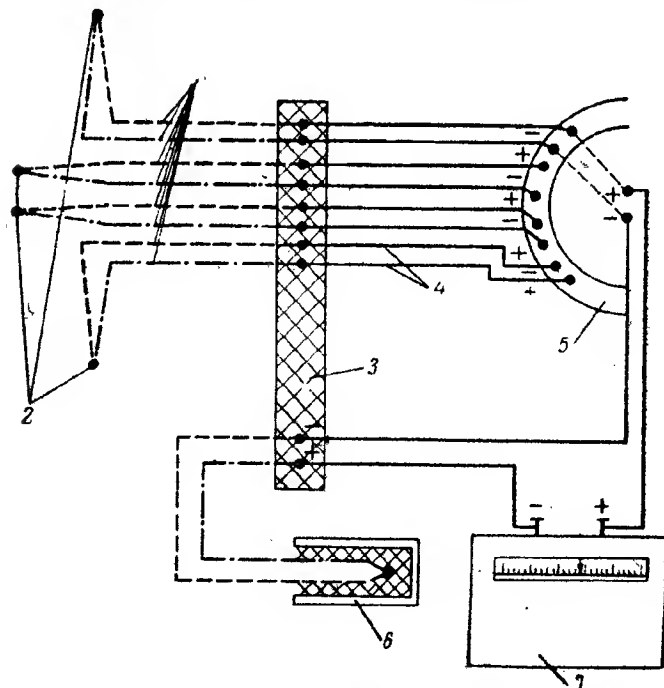


Рис. 19. Схема соединений нескольких термопар с одним измерительным прибором.

1 — термопары; 2 — измерительные спаи термопар; 3 — зонный термостат; 4 — соединительные медные провода; 5 — переключатель; 6 — холодный спай; 7 — измерительный прибор.

висит только от разности температур измеряемых объектов и не зависит от температуры окружающей среды.

Расположение отдельных термопар для различных установок, связанных посредством переключателя с измерительным прибором, изображено на рис. 19. Поправки на холодные спаи всех термопар производится в этом случае с помощью специальной термопары, спай которой находится при температуре градуировки.

Градуировка термопар. Одним из методов градуировки термопар, легко осуществляемым в лабораторных условиях, является сравнение их показаний с рабочим эталоном, обеспечивающим достаточную точность измерения. В качестве эталона может быть использована стандартная платина-платинородиевая термопара в области от 100 до 1100°. Успех этого метода обычно зависит от умения обеспечить соответствующие условия, при которых спай градуируемой термопары имел бы ту же температуру, что и измеряющий спай эталона. Конечно, необходимо знать и установить постоянную температуру холодного спаи, которая может быть поддержана при помощи ледяной ванны в сосуде Дьюара.

Для градуировки термопар можно использовать точки кипения или точки затвердевания чистых веществ, например, точки кипения воды (100°), нафталина (217,96°), дифениламина (302°), бензофенона (305,9°), серы (444,60°) или точки затвердевания олова (231,9°), кадмия (320,9°), свинца (327,35°) или цинка (419,5°). При определении ТЭДС термопары в точке затвердевания время, в течение которого можно проводить наблюдение, ограничено периодом затвердевания, после которого материал можно снова расплавить и повторить наблюдения. В случае точек кипения такого ограничения во времени нет, так как вещество кипит непрерывно.

Одним из факторов, определяющим точность градуировки термопар, является точность прибора, измеряющего ТЭДС. При градуировке можно применять гальванометры типа МПП-054 с учетом сопротивления термопары и проводов, причем сопротивление самого прибора должно быть достаточно большим для того, чтобы уменьшить эффект изменения сопротивления термопары и проводов. Для получения наиболее точных результатов желательно применять потенциометр. Важным преимуществом потенциометра, помимо высокой чувствительности, является независимость его показаний от сопротивления термопары.

После эталонирования термопары в нескольких точках необходимо вычертить кривую или составить таблицу, которые дадут соотношение температуры и ТЭДС. Значения ТЭДС и температуры в таблице для областей между определенными точками можно определить путем непосредственной интерполяции значений между точками.

Регулирование температуры. Автоматическое регулирование температуры в тепловом объекте (термостат, печь или металлический блок) осуществляется разнообразными приборами и приспособлениями, которые могут быть прерывного и непрерывного действия. Двухпозиционные регуляторы (прерывного действия) применяются наиболее широко; как показывает само название, тепловая мощность, передаваемая терморегулятором на регулируемый объект, может иметь лишь два значения: включено или выключено. В непрерывно действующих регуляторах величина тепловой мощности, передаваемой на регулируемый объект, является непрерывной функцией температуры чувствительного элемента терморегулятора.

Выбор того или иного типа терморегулятора для данных условий зависит от нескольких факторов. Высокой чувствительности можно добиться как при прерывной, так и при непрерывной системе терморегулирования. В тех случаях, когда часто приходится менять и температуру регулируемого объекта, и тепловую нагрузку системы (например, при погружении в термостат предмета с иной температурой), вполне оправдывает себя применение системы непрерывного регулирования, несмотря на то, что терморегуляторы этой системы более сложны и дороги.

Если регулируемую температуру приходится менять редко и если неизбежные колебания, характерные для системы прерывного действия, не мешают работе всей установки и тепловая нагрузка системы остается почти постоянной, то в этих случаях следует применять терморегуляторы прерывного действия. Наиболее обычной системой регулировки температуры является известная всем комбинация ртутного терморегулятора и электронного реле с ртутной свинкой. Чувствительность терморегулятора увеличивается, если его резервуар наполнить жидкостью с более высоким коэффициентом объемного расширения, чем у ртути, например толуолом. Конечно, в той части регулятора, где происходит контактирование, следует оставить столбик ртути. На таком же принципе работают контактные термометры, которые используются в качестве терморегуляторов для жидкостных термостатов и термостатирования при проточном обогревании различных приборов.

Контактные термометры выпускаются двух типов. Первый тип, в котором температура контактирования регулируется переливанием части ртути из нижнего резервуара в верхний, может применяться там, где не требуется часто изменять температуры. Точность настройки на заданную температуру около 1—2°. Отрегулированный на ту и иную температуру термометр поддерживает ее постоянство с точностью $\pm 0,1^\circ$. Другой тип контактного термометра имеет магнитную настройку. Поворачивая небольшой подковообразный магнит, надетый на головку термометра, можно привести во вращательное движение длин-

ный винт, вставленный в трубку овального сечения, припаянную сверху к капилляру термометра. При этом вращении особая плоская гайка движется вдоль винта, перемещая в капилляре прикрепленную к ней контактную проволочку. Этот термометр очень легко настроить на любую температуру контактирования с точностью до $0,5^\circ$. Точность терморегулирования около $0,1^\circ$ при длине шкалы 200° .

Для менее точного регулирования температуры широко применяются биметаллические dilatометрические терморегуляторы. Последние основаны на удлинении стержня при нагревании. В комбинации с электронным реле dilatометрический терморегулятор можно применять для терморегулирования лабораторных электропечей.

В системах непрерывного действия в большинстве случаев применяется термометр сопротивления или термopара. Термометры сопротивления всегда включаются по схеме моста, а в случае термopары используются потенциометры.

При измерении низких температур можно употреблять так называемый термометр упругости паров. В термометре упругости пара термометрическим параметром является давление насыщенного пара жидкости или сжиженного газа. Таким образом, определение температуры посредством такого термометра заключается в измерении давления насыщенного пара и в вычислении по найденному давлению температуры графически или по эмпирической формуле. Так или иначе, для применяемой в термометре упругости пара жидкости должны быть известны экспериментальные данные по упругости пара в зависимости от температуры. Такие данные приводятся в виде уравнений и в табл. 4.

Таблица 4

Упругость пара жидких азота и кислорода

Азот				Кислород			
Температура, °К	Упругость пара, мм рт. ст.	Температура, °К	Упругость пара, атм	Температура, °К	Упругость пара, мм рт. ст.	Температура, °К	Упругость пара, атм
70,97	329,4	87,33	2,775	68,57	36,11	98,41	2,183
71,54	351,6	90,54	3,711	72,74	75,4	105,49	3,876
74,83	551,3	94,53	5,133	76,74	129,5	117,25	8,631
75,86	631,3	105,85	11,297	77,59	162,15	134,22	21,470
76,94	724	117,84	22,258	78,80	194,0		
77,31	760	121,83	27,456	81,08	263,2		
78,23	843			83,01	337		
79,18	939			86,19	489		
80,48	1086			90,16	760		
83,67				93,53	1060		
84,21	1591						

Уравнения для упругости пара азота имеют вид

$$\log p = -\frac{334,64}{T} + 7,5777 - 0,00476 T \text{ мм рт. ст.};$$

$$\log p = 5,7638 - \frac{853,5}{T} + \frac{54\,372}{T^2} - \frac{178\,350}{T^3} \text{ ат.}$$

Первое из этих уравнений справедливо в интервале 64—84° К, второе — между 77 и 125° К. Приводимое уравнение упругости пара кислорода, справедливое между 70 и 91° К, имеет вид

$$\log p = -\frac{419,31}{T} + 8,1173 - 0,00648 T \text{ мм рт. ст.}$$

Термометр упругости пара состоит из стеклянного шарика или цилиндра емкостью 0,5—1 мл, соединенного с помощью капиллярной трубки диаметром 2,5—4 мм с манометром U-образной формы. Шарик термометра погружается в среду, температуру которой нужно измерить. Во избежание некоторого местного понижения температуры вследствие испарения кислорода с поверхности жидкого кислорода в сосуда Дьюара капиллярную трубку лучше снабдить припаянной вакуумной рубашкой.

Весьма ответственным моментом в изготовлении кислородного термометра упругости пара является приготовление чистого кислорода и заполнение им термометра. Необходимо принять надежные меры для удаления влаги и воздуха. Прибор для получения кислорода, состоящий из обогреваемой током пробирки с перманганатом калия и двух ловушек, которые могут быть погружены в жидкий воздух, припаявается к термометру упругости пара, влага и воздух удаляются при откачке ртутным насосом при 0,02—0,03 мм рт. ст. и температуре 80—90°. Степень удаления воздуха достаточна, если давление порядка $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. сохраняется не менее трех часов. Осторожным нагреванием пробирки с перманганатом выделяют кислород, используемый для заполнения термометра упругости пара, после чего термометр отпайвают от прибора для получения кислорода и от вакуумной установки.

§ 3. КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ И РЕГУЛИРУЮЩИЕ ПРИБОРЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Манометры. Давление измеряют силой, приложенной к единице площади. Наиболее распространенная единица давления — атмосфера (атм) нормальная или физическая, равная давлению столба ртути высотой 760 мм на площадь 1 см² при 0° и силе земного ускорения 980, 665 см/сек². Вес такого столба ртути равен 1,033 кг; следовательно, нормальная атмосфера соответствует 1,033 кг/см². Основной единицей измерения служит техническая атмосфера (ат), равная 1 кг/см². Давление измеряют также в килограммах на квадратный метр, в фунтах на

квадратный дюйм, в тоннах на квадратный дюйм, в метрах водяного столба, в миллиметрах водяного и ртутного столбов, в дюймах водяного и ртутного столбов. В приложении 7 приведены переводные коэффициенты для этих единиц давления.

Давление измеряют посредством манометров, которые делятся на абсолютные и относительные манометры. Абсолютными манометрами называют приборы, дающие возможность непосредственно измерять давление, уравновешивая его силой, значение которой может быть точно определено. К таким манометрам относятся жидкостные и поршневые (весовые) манометры. Относительными манометрами называют приборы, в которых используются упругие свойства материалов, прокалиброванные по показаниям абсолютных манометров или каким-либо иным косвенным методом.

Одним из наиболее распространенных манометров является манометр с трубчатой пружиной, имеющей шкалу до 5000—10 000 ат. Действие этого манометра основано на свойстве согнутой трубки эллиптического сечения разгибаться под действием внутреннего давления. Отгибющийся конец трубки соединен при помощи зубчатой передачи с указывающей стрелкой (рис. 20). Точность таких манометров невелика (3—4%), но они удобны как указывающие приборы. Образцовые манометры этого типа имеют большую точность показаний (до 0,35%), но они требуют чрезвычайно осторожного обращения. Чтобы не растянуть пружину и не нарушить точность прибора, манометр включают только в момент измерения давления.

Максимальное рабочее давление, испытываемое манометром, не должно превышать двух третей шкалы при спокойной нагрузке и половины шкалы при колеблющейся нагрузке. В случае резко меняющегося давления манометры снабжаются демпфирующими устройствами, смягчающими влияние толчков. Для этой цели перед манометрами ставят диафрагмы с узким отверстием. Трубчатые пружины манометров подвержены явлению гистерезиса (остаточная деформация), вследствие чего указанные манометры требуют частой проверки.

Большим недостатком трубчатых манометров является возможность разрыва пружины, что происходит сравнительно ча-

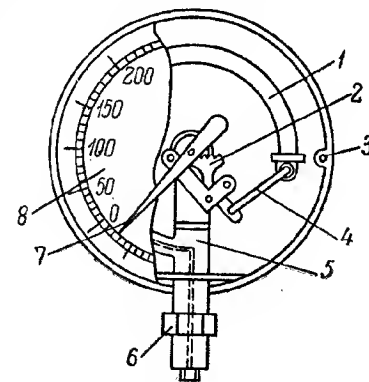


Рис. 20. Манометр с трубчатой пружиной.

1 — трубчатая пружина; 2 — зубчатый сектор; 3 — корпус; 4 — поводок; 5 — держатель; 6 — штуцер; 7 — стрелка; 8 — циферблат.

сто, поэтому работа с ними, особенно если сжатой средой является газ, требует осторожности, в частности установки перед манометром запирающего препятствия и защитных сеток или пластин из небьющегося стекла.

Температура в сосудах высокого давления обычно измеряется термопарами и реже термометрами сопротивления. Стекланные термометры применяются очень редко, так как они непригодны для передачи показаний на расстояние, что бывает необходимым по условиям техники безопасности.

Термопары на установках высокого давления вводятся в аппаратуру при помощи металлических карманов (пирометрические трубки) или непосредственно в зону высокого давления через специальные электровводы.

Регуляторы давления. На установках высокого давления регуляторы применяют главным образом для того, чтобы реду-

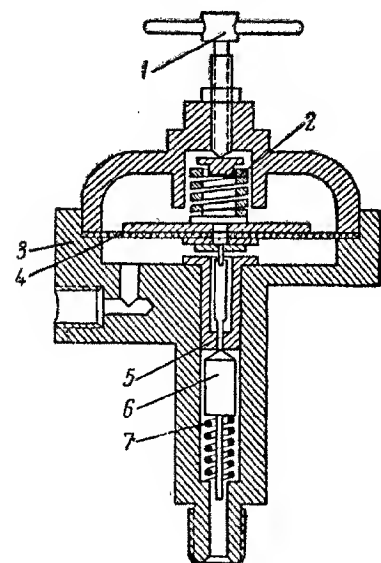


Рис. 21. Редуктор газовый.

2. Клапан 6 под действием возвратной пружины 7 уменьшает проход для газа, в результате чего устанавливается равновесие между давлением на диафрагму и силой пружины 2. С помощью винта 1, создающего давление на пружины и диафрагму, можно в широких пределах регулировать давление за редуктором. Редукторы для кислорода, окрашенные в голубой цвет, не должны смазываться маслом, так как это может привести к взрыву.

ЛИТЕРАТУРА

- Вайсбергер А. Физические методы органической химии, т. 2, гл. XV и XVI. М.—Л., ИЛ, 1952.
 Деметьева М. И. Анализ углеводородных газов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1953.
 Корндорф Б. А. Техника высокого давления в химии. М.—Л., Госхимиздат, 1952.
 Кульбуш Г. П. Электрические пирометры, ОНТИ, М.—Л., 1932.
 Лоскутов В. И. Лабораторные приборы для измерения расхода жидкостей и газов. М.—Л., Машгиз, 1950.
 «Методы измерения температуры». Сб. статей; чч. 1 и 2. М.—Л., ИЛ., 1954.
 Попов М. М. Термометрия и калориметрия. М., ОНТИ, 1934.
 Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких давлениях. М.—Л., Госхимиздат, 1958.
 Чмутов К. В. Техника физико-химического исследования. М.—Л., Госхимиздат, 1954.

ГЛАВА III

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ

§ 1. СРАВНЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ОБЫЧНОЙ И КАТАЛИЗИРОВАННОЙ РЕАКЦИИ

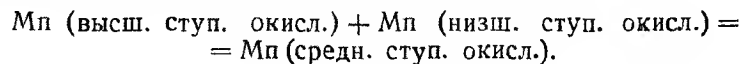
Реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом была предметом исследования ряда ученых, причем особенно подробно изучалась Н. А. Шиловым.*

Если исследовать скорость взаимодействия перманганата со щавелевой кислотой при ее избытке и без прибавления закиси марганца, то скорость реакции равномерно возрастает, переходит через максимум, а затем равномерно падает во второй половине процесса. Максимум скорости соответствует половине потребления перманганата, что указывает на то, что

$$\frac{dx}{d\tau} = Kx(A - x),$$

где A — начальная концентрация перманганата; x — его превратившееся количество и, соответственно, количество образовавшихся низших ступеней окисления марганца; τ — время и K — константа скорости реакции.

Из этого уравнения следует, что максимальному значению скорости реакции ($\frac{dx}{d\tau}$ для $dx_{\text{макс}}$) отвечает количество превратившегося перманганата, равное $\frac{A}{2}$. Из сказанного выше можно заключить, что концентрация оксалат-иона не имеет существенного влияния на протекание процесса и что взаимодействие избыточной щавелевой кислоты с перманганатом измеряется скоростью промежуточной реакции



Другие процессы, имеющие при этом место, должны протекать либо моментально, либо с весьма большой скоростью.

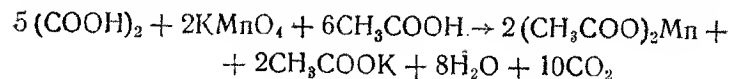
В случае добавки закиси марганца в начале реакции максимальная скорость реакции соответствует другой концентрации остающегося перманганата. В этом случае реакция протекает преимущественно по уравнению

$$\frac{dx}{d\tau} = K(B + x)(A - x),$$

где B — концентрация прибавленного двухвалентного марганца. В точке перегиба кривой скорости реакции

$$x = \frac{A - B}{2}.$$

Реакция проводится в уксуснокислой среде для того, чтобы обеспечить раскисление семивалентного марганца до двухвалентного, согласно суммарному уравнению реакции



Поскольку прибавление двухвалентного марганца к смеси перманганата и щавелевой кислоты в кислой среде ускоряет реакцию, двухвалентный марганец можно рассматривать как катализатор указанной реакции. Так как катализатор и реагирующие вещества находятся во время реакции в растворе, рассматриваемая реакция относится к области гомогенного катализа.

Целью настоящей работы является сопоставление скорости некаталитической и каталитической реакции, проводимых при условии равенства температур и начальных концентраций реагирующих веществ. Предлагается также установить в обоих случаях, какой степени превращения соответствует максимальная скорость реакции.

Методика работы. Реакция осуществляется в круглодонных колбах емкостью 250 мл, которые находятся в термостате, имеющем близкую к комнатной температуру (20°). В колбу указанного размера последовательно сливаются следующие растворы: 10 мл 1 н. уксусной кислоты, 70 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты, 20 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 и 20 мл воды (дистиллированной) в случае некаталитической реакции. В случае исследования каталитической реакции смесь состоит из тех же компонентов, за исключением того, что 20 мл воды заменяются 20 мл 0,1 н. раствора MnSO_4 . Количество прореагировавшего на определенный момент времени перманганата определяется путем прибавления 10 мл раствора KJ (1:10) и немедленного оттитровывания выделившегося иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Такие определения производят

* Н. А. Шилов. „Ber. deutsch. Chem. Gesell.“, 36, 2735, 1905.

сразу после смешения реагирующих веществ, а затем через каждые 10 минут не менее часа, используя для каждого определения отдельно приготовленную смесь реагирующих веществ. Указанные количества растворов отмериваются в пипетках.

Полученные для каждой серии опытов данные записываются в рабочий журнал.

На основании полученных данных в прямоугольных координатах строятся графики расхода перманганата (на оси ординат — разность числа миллилитров тиосульфата, идущих на титрование 20 мл KMnO_4 , и числа миллилитров тиосульфата, идущих на титрование реакционной смеси на момент времени τ ; на оси абсцисс — соответствующее время τ в минутах) и скорости реакции (на оси ординат — разность числа миллилитров тиосульфата для двух соседних определений, деленная на промежуток времени в минутах между определениями; на оси абсцисс — время от начала опыта в минутах). По последнему графику определяется расход перманганата, отвечающий максимальной скорости реакции.

§ 2 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ НА ВЕЛИЧИНУ ПОВЕРХНОСТИ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ *

Температура, при которой формируется активная поверхность катализатора в процессе подготовки к работе, оказывает большое влияние на его каталитические свойства. Падение активности катализатора, иногда наблюдающееся под действием высокой температуры, связано с явлением спекания, приводящего к уменьшению поверхности.

Между величиной поверхности и ее активностью не всегда существует непосредственная связь. Нагревание влияет не только на величину, но и на качество поверхности катализатора. Оно может влиять и на изменение фазового состава, вызывая образование или разрушение тех или иных кристаллических модификаций вещества катализатора.

В этой работе сравниваются образцы препаратов ZnO , прокаленных при различных температурах. Измеряются величины удельной поверхности, и определяется каталитическая активность в определенных условиях.

Приготовление образцов катализатора. Катализатор окиска готовится по методике, описанной в работе А. В. Фроста**. Приготовление катализатора состоит в осаждении аммиаком гидрата окиси цинка из раствора азотнокислого цинка, тщательном промывании осадка горячей водой до исчезнове-

ния реакции на NO_3^- с дифениламином. Затем осадок просушивается при $110-120^\circ$, и, наконец, отдельные порции катализатора (по 10 г) прокаливаются при температурах 400, 600 и 800° в продолжение трех часов.

Определение удельной поверхности катализатора по адсорбции иода. Часть катализатора растирается в ступке, и берутся навески (с точностью до 2-го знака) в 1 г в колбах Эрленмейера. К навеске катализатора приливают 25 мл примерно 0,05-процентного раствора иода в четыреххлористом углероде, не содержащем CS_2 . Колбочку с раствором избалтывают на механической трясушке в продолжении двух часов. Осадок отфильтровывают, берут 10 мл фильтрата и оттитровывают иод раствором гипосульфита в присутствии крахмала и серной кислоты. Параллельно производится титрование 10 мл исходного раствора. По разности находят количество иода, адсорбированного катализатором. Величину поверхности рассчитывают, как указано ниже, исходя из предположения о том, что адсорбция приводит к образованию мономолекулярного слоя.

Применяемый метод определения удельной поверхности позволяет установить относительное изменение удельной поверхности, происходящее при термической обработке.

Расчет удельной поверхности. Диаметр молекулы иода равен $2,65 \text{ \AA}$. Так как нас интересует лишь порядок величины поверхности, округляем его до 3 \AA и принимаем, что площадь, занимаемая одной молекулой адсорбированного иода, равна $3 \times 3 = 9 \text{ \AA}^2$, т. е. $9 \times 10^{-16} \text{ см}^2$.

Если вес адсорбированного иода разделить на молекулярный вес иода 254 и умножить на число Авогадро $6,02 \times 10^{23}$ и на площадь, занимаемую одной молекулой адсорбированного иода $9 \times 10^{-16} \text{ см}^2$, то получим величину поверхности данной навески катализатора. Величина удельной поверхности будет равна частному от деления величины поверхности на навеску

$$S_{\text{уд}} = \frac{g \times 6,02 \times 10^{23} \times 9 \times 10^{-16}}{254m} \text{ см}^2/\text{г}. \quad (6)$$

Предположим для титрования взят 0,000863 г. раствор гипосульфита. Пусть число миллилитров гипосульфита, пошедших на титрование 10 мл исходного раствора иода, будет V_1 . На титрование 10 мл фильтрата идет V_2 миллилитров гипосульфита. Тогда количество адсорбированного иода g определяется по формуле

$$g = \frac{(V_1 - V_2) \times 0,000863 \times 127 \times 25}{10 \times 1000} \text{ г}, \quad (7)$$

* Работу предложил и проверил преподаватель кафедры органической химии В. В. Мазурек.

** А. В. Фрост, П. Я. Иванников, М. И. Шапиро. ДАН СССР, т. 1, № 3, 124, 1933.

где 127 — атомный вес иода; 25 — количество миллилитров раствора иода, взятого для определения адсорбции.

Подставляя значение g , найденное по формуле (7), в выражение (6), получим

$$S_{уд} = \frac{(V_1 - V_2) \times 0,000863 \times 127 \times 25 \times 6,06 \times 10^{23} \times 9 \times 10^{-16}}{10\,000 \times 254 \times m} = \frac{(V_1 - V_2) \times 589}{m} \text{ см}^2/\text{г}. \quad (8)$$

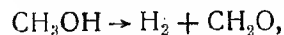
Обычно удельную поверхность выражают через квадратные метры на грамм, поэтому

$$S_{уд} = \frac{(V_1 - V_2) \times 0,0589}{m} \text{ м}^2/\text{г}.$$

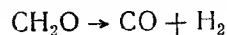
Определение каталитической активности образцов окиси цинка. Каталитическая активность различных образцов ZnO определяется по реакции разложения метилового спирта при температуре 400° . Опыты проводятся в обычной каталитической установке для работы проточным методом (см. рис. 1). В каталитическую трубку помещают 5 г катализатора, собирают установку и проверяют ее герметичность по манометру. После включения обогрева и повышения температуры до 400° начинают подачу метанола, отрегулировав ее с помощью секундомера (7 мл/час).

Через 10—15 минут газ начинают собирать в газометр. Одновременно отмечают уровень спирта в бюретке. Каждые 10 минут проверяют скорость поступления спирта в реактор, показания термомпары и объем выделяющегося газа. Через два часа с начала собирания газа опыт прекращают, отсоединяют газометр, выключают подачу спирта и выключают обогрев. После охлаждения прибор разбирают, высыпая отработанный катализатор. Опыт с образцом катализатора, прокаленным при другой температуре проводят в одинаковых условиях. Собранный в опытах газ приводят к атмосферному давлению, объемы записывают и определяют содержание CO_2 , CO и H_2 . Критерием активности является сумма объема CO и CO_2 .

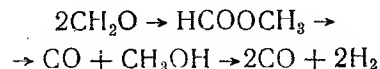
Распад метилового спирта идет по уравнению



образовавшийся формальдегид сейчас же распадается



либо



Наличие в газе CO_2 можно объяснить частичной реакцией конверсии CO с парами воды, присутствующей в небольшом количестве в спирте и катализаторе.

На основании полученных результатов составляется таблица и график зависимости активности от температуры прокаливания.

§ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Активность катализаторов зависит, как известно, от целого ряда различных факторов. Кроме химического состава катализатора и содержания примесей существенное значение имеют такие свойства катализатора, как удельная поверхность, величина и характер пористости, и т. д. Во многих случаях активность катализатора возрастает симбатно увеличению поверхности. В настоящее время считают, что удельная поверхность является одной из существенных характеристик катализатора, знание которой позволяет вычислить его удельную поверхность, выражаемую, например, для исследуемой реакции количеством пропилена, образовавшегося из 1 г спирта на 100 м^2 поверхности катализатора. Из литературы известно, что предварительная термическая обработка окиси алюминия оказывает влияние на ее удельную поверхность и каталитическую активность.

Определение каталитической активности окиси алюминия. Целью настоящей работы является определение влияния температуры предварительного прокаливания препаратов окиси алюминия на ее каталитическую активность в реакции дегидратации изопропилового или какого-либо другого спирта. Препараты окиси алюминия получают из гидрата окиси прокаликой в течение трех часов при 450 , 750 и 1000° . Гидрат окиси алюминия готовится осаждением из раствора солей алюминия по методике, описанной в руководстве Карякина.

Горячий раствор алюмокалиевых квасцов $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, сульфата $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ или нитрата алюминия $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1 : 20) осаждают избытком разбавленного в четыре раза концентрированного раствора аммиака. Полученный осадок многократно промывают декантацией горячей водой с небольшой добавкой аммиака. Критерием полноты промывания являются отрицательные реакции на содержание SO_4^{--} или NO_3^- . Гидрат окиси алюминия после отделения от фильтрата на воронке Бюхнера сушится в термостате при 115 — 120° и используется в виде кусочков нужной степени зернения (3—5 мм).

Каталитическая активность определялась по разложению изопропилового спирта при температуре 350° и скорости подачи 8, 14, 23 и 29 мл/час. Опыты проводятся в одной из описанных

выше установок для работы проточным методом. В кварцевую или пирексовую трубку помещают 10 мл окиси алюминия, вес которой известен. Когда температура достигнет 250°, начинают подачу спирта со скоростью 8 мл/час, постепенно повышая температуру до 350°. После установления температуры и скорости подачи спирта, что контролируется по количеству капель в минуту с помощью секундомера, начинают часовой опыт. В этот момент сливают ненужный конденсат, делают отсчет количества спирта в бюретке, подключают новый газометр для собирания газа и отсчитывают температуру по милливольтметру. Отсчеты количества спирта в бюретке, количества газа в газометре и температуры производятся каждые 10 минут, контроль за скоростью подачи — непрерывно. Через час сливают конденсат во взвешенную склянку, отключают газометр и проводят аналогичный опыт со следующей скоростью и, наконец, с третьей и четвертой, после чего пропускают еще полчаса водород, азот или CO₂, отводя газы в тягу. После полного охлаждения прибор разбирают, выгружают старый катализатор, определив его объем и вес после работы, загружают другой образец окиси алюминия и проводят с ним опыт в идентичных условиях.

Полученный объем газа в газометре приводят к нормальным условиям и анализируют на содержание CO₂ и пропилена. В конденсате находятся неразложившийся изопропиловый спирт и вода. Для целей настоящей работы определение их количеств необязательно, так как характеристику активности катализатора в этом случае можно вычислить на основании количеств образовавшегося непредельного углеводорода и пропущенного спирта.

Протоколную запись опыта целесообразно вести по следующей форме:

Время	Показание гальванометра	Температура, °С	Подача спирта		Собрано газа, мл	Собрано конденсата, г	Примечание
			капл/мин	мл/час			

По окончании опытов для различных препаратов окиси алюминия производится сопоставление результатов опытов в виде таблицы и графика. Процент разложенного спирта вычисляется по количеству полученного непредельного углеводорода или по анализу конденсата на спирт. Активность может быть выражена в миллилитрах газа, полученного из 1 г пропущенного спирта на 1 мл катализатора — объемная активность; миллилитры

газа, полученного из 1 г пропущенного спирта на 100 м² поверхности катализатора — удельная поверхностная активность. Сумма учтенных продуктов вычисляется на основании веса конденсата и вычисленного по объему веса пропилена и выражается в процентах от веса пропущенного спирта.

Для вычисления удельной поверхностной активности катализатора необходимо определить его удельную поверхность. Известно много методов определения удельной поверхности, основанных на самых различных принципах. Наиболее распространенными и точными являются адсорбционные методы определения удельной поверхности.

Определение удельной поверхности. В настоящей работе применяется метод определения удельной поверхности, основанный на использовании низкотемпературных изотерм адсорбции азота. Задача заключается в том, чтобы на основании экспериментально полученных данных по адсорбции азота при температуре жидкого воздуха, жидкого кислорода или жидкого азота определить количество азота, отвечающее заполнению поверхности адсорбента мономолекулярным слоем v_m . Эта величина может быть найдена из уравнения теории полимолекулярной адсорбции в его линейной форме:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{V_g \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{C v_m} + \frac{C-1}{C v_m} \cdot \frac{p}{p_s}, \quad (9)$$

где V_g — объем адсорбированного азота при давлении p ; C — константа (для данного адсорбента и температуры); p_s — упругость пара азота при температуре опыта.

Величина p_s зависит от температуры адсорбционного сосуда, определяемой тем, будет ли применен для поддержания температуры жидкий воздух, азот или кислород; соответствующие значения p_s будут равны 2250, 760, 2759 мм рт. ст. Отложив в прямоугольных координатах левую часть равенства (9), в зависимости от $\frac{p}{p_s}$ можно определить величину мономолекулярного покрытия V_m . Температура опыта замеряется термометром упругости пара, шарик которого находится рядом с адсорбционным сосудом в сосуде Дьюара. Зная значение V_m , можно вычислить удельную поверхность адсорбента по уравнению

$$S_{уд} = \frac{s_0 \cdot N \cdot V_m}{V_M \cdot 10^4}, \quad (10)$$

где s_0 — поверхность, занимаемая при адсорбции одной молекулой азота; N — число Авогадро; V_M — граммолекулярный объем азота.

В работе используется адсорбционная установка, работающая по принципу определения изменения давления при постоянном объеме (рис. 22).

Методика работы. В сухой и чистый адсорбционный сосуд 2 (рис. 22) помещают навеску адсорбента и припаивают сосуд к установке с помощью ручной стеклодувной горелки. Производят откачку воздуха из установки масляным форвакуумным

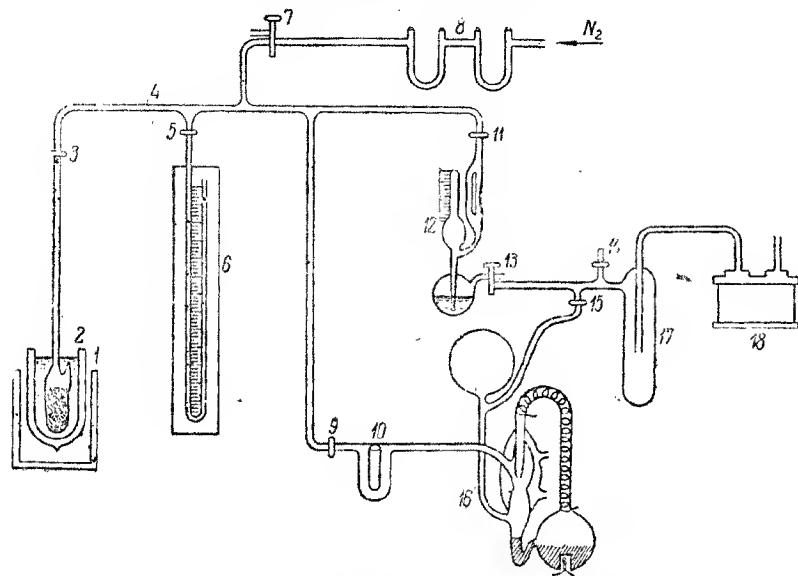


Рис. 22. Схема адсорбционной установки.

насосом 18. Для этого проверяют, закрыты ли краны 7, 9, 11 и 15. При открытом кране, соединяющем масляный насос с атмосферой 14, включают насос, затем этот кран закрывают и осторожно открывают кран к ртутному насосу 15 и к установке 9.

Убедившись, что разность уровней в U-образном манометре 6 практически совпадает с отсчетом атмосферного давления по барометру, приступают к градуировке системы. Для этого, отсоединив поворотом крана 3 адсорбционный сосуд от гребенки 4, в нее осторожным приоткрыванием крана 7 пускают из бюретки со ртутью некоторое количество азота до тех пор, пока в гребенке не установится атмосферное давление. Количество газа, пущенное в гребенку, дает ее объем. После этого соединяют гребенку 4 с адсорбционным сосудом 2 и вновь сравнивают давление в системе с атмосферным, добавляя азот из бюретки. Отмеренное в этом случае количество газа дает

объем адсорбционного сосуда. Градуировку повторяют 2—3 раза.

Закончив градуировку системы, ставят ее на тренировку, чтобы достигнуть в системе вакуума порядка 10^{-4} мм рт. ст. Для этого пустив, как и раньше, масляный насос, включают затем ртутный диффузионный насос 16, включают электронагрев и водяное охлаждение. Через 10—15 минут ртуть начинает кипеть, а пары ее конденсироваться, т. е. ртутный насос начинает откачку системы. Откачку производят один час (температура адсорбционного сосуда комнатная), затем переходят к проверке достигнутого вакуума.

Проверка достигнутого в системе вакуума производится с помощью манометра Мак-Леода 12. Принцип его работы заключается в том, что выделенное количество газа, давление которого требуется измерить, загоняется ртутью в капилляр, причем сжимается в такое количество раз, которое равно отношению объема газа до сжатия к объему сжатого газа. Уровень ртути в боковой трубке манометра Мак-Леода при сжатии всегда устанавливается на уровне запаянного конца капилляра. В таком случае отсчет разности уровней в запаянном и боковом капилляре дает давление выделенного объема газа после сжатия. Если известны объемы V_I до сжатия и V_{II} после сжатия, определяемые градуировкой перед изготовлением манометра, то измеряемое давление p_I в системе равно

$$p_I = \frac{V_{II}}{V_I} \cdot p_{II},$$

где p_{II} — давление сжатого газа. Обычно манометр Мак-Леода имеет уже нанесенные величины p_I на шкале, помещенной по длине запаянного капилляра.

В случае, если манометр ранее уже работал и, следовательно, в нижнем резервуаре со ртутью имеется вакуум, определение достигнутого вакуума в системе производят путем соединения манометра Мак-Леода с системой и последующего весьма осторожного и весьма постепенного натекания воздуха через кран 13 в пространство над ртутью в нижнем резервуаре манометра Мак-Леода. При этом ртуть поднимается вверх по трубке, отключает измеряемый объем газа и далее, сжимая, загоняет в капилляр. Полным перекрытием крана 13 прекращают доступ воздуха в нижний резервуар, как только уровень ртути в боковом капилляре достигнет по высоте запаянного конца измерительного капилляра. Произведя отсчет разности уровней столбов ртути в измерительном и боковом капилляре, разобщают поворотом крана 7 манометр Мак-Леода от системы и масляный насос от ртутного. После этого соответствующим поворотом крана 13 соединяют пространство над ртутью в нижнем резервуаре манометра Мак-Леода с масляным насосом. При

этом ртуть переходит в нижний резервуар, после чего кран 13 перекрывается. В случае, когда нижний резервуар и верхняя часть манометра Мак-Леода содержит воздух при атмосферном давлении (что имеет место, например, при начале работы с манометром), необходимо вначале откачать воздух из манометра масляным насосом через кран 13. Эту операцию надо проводить, по возможности осторожно, так как при откачивании воздух из верхней части манометра будет пробуксовывать через слой ртути в нижнем резервуаре, и механическое сотрясение манометра может привести к его поломке.

Когда достигнут вакуум порядка 10^{-4} мм рт. ст., откачку прекращают, закрывают кран 9, отсоединяют адсорбционный сосуд от гребенки закрытием крана 3, потом отсоединяют ртутный насос от масляного, выключают нагрев ртутного насоса, соединяют открыванием крана масляный насос с атмосферой и выключают электромотор. Затем адсорбционный сосуд и находящийся рядом с ним шарик термометра упругости пара, не изображенный на рисунке, помещают в сосуд Дьюара 1 с жидким воздухом, осторожно поднимают его, следя за тем, чтобы не было разбрызгивания жидкого воздуха вследствие быстрого испарения. Погрузив в жидкий воздух адсорбционный сосуд и шарик термометра упругости пара, укрепляют в иужном положении сосуд Дьюара. Операцию погружения адсорбционного сосуда производят, защитив руки перчатками (от случайных брызг жидкого воздуха), а глаза — предохранительными очками. Через 15—20 минут адсорбционный сосуд примет нужную температуру, после чего можно приступить к проведению адсорбционных измерений. Можно, хотя менее точно, ограничиться измерением температуры жидкого газа в сосуде Дьюара перед началом опытов и после проведения адсорбционных измерений и взять для расчетов среднее значение этих двух отсчетов температуры.

Измерение адсорбции. Продув азотом из газометра очистительную систему 8 и осторожно приоткрыв кран 7 для соединения с гребенкой, в нее подают некоторое количество азота (до давления примерно 100 мм рт. ст.). Перед этим, естественно, убеждаются в том, что адсорбционный сосуд отключен от гребенки, а гребенка — от манометра Мак-Леода и ртутного насоса (краны 3, 9, 11 закрыты). Измерив давление по U-образному манометру и записав данные в журнал, открывают адсорбционный сосуд; при этом давление снижается вследствие увеличения объема системы и адсорбции. Замеры давления продолжают делать каждые 10 минут до тех пор, пока не установится равновесное давление, что констатируется по постоянству трех последовательных отсчетов (все отсчеты по манометру записывают в журнал). Записи в журнал производят по форме, указанной в примере (стр. 68). По достижении равновесного давления поворотом крана 3 отсоединяют адсорбционный

сосуд от гребенки, после чего пускают новое количество азота в гребенку и действуют с ним, как описано выше. Операцию пуска газа в гребенку и затем в адсорбционный сосуд повторяют 7—8 раз и, таким образом, после проведения соответствующих вычислений получают 8—9 точек изотермы адсорбции азота при температуре опыта.

Подсчет точек изотермы. Согласно уравнению Клапейрона

$$pV = nRT$$

число молей азота, находящихся в гребенке до впуска газа в адсорбционный сосуд, будет равно

$$n_1 = \frac{p_1 V_1}{RT},$$

где V_1 — объем гребенки с учетом поправки на манометр; p_1 — давление газа в гребенке; T_1 — температура гребенки; R — газовая постоянная.

После соединения гребенки (через кран 3) с адсорбционным сосудом вследствие адсорбции число молей азота в газовой фазе (в гребенке и адсорбционном сосуде) уменьшится

$$n_2 = \frac{p_2 V_2}{RT_2} + \frac{p_2 V_{кр}}{RT_2} + \frac{p_2 \left(V_n - \frac{g}{d} \right)}{RT_2},$$

где V_2 — объем газа после соединения гребенки с адсорбционным сосудом, с учетом поправки на манометр; p_2 — равновесное давление после адсорбции; $V_{кр}$ — объем тепловой; V_n — объем холодной погруженной в сосуд Дьюара части адсорбционного сосуда; T_2 — температура сжиженного газа в сосуде Дьюара; g — вес адсорбента; d — его плотность.

Число адсорбированных молей газа составляет

$$\Delta n_1 = n_1 - n_2 = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2 - p_2 V_{кр}}{RT_1} - \frac{p_2 \left(V_n - \frac{g}{d} \right)}{RT_2}. \quad (11)$$

Тогда объем адсорбированного при первом впуске азота равен $\Delta V_1 = \Delta n \cdot 22400$ мл.

Уравнение (11) можно представить в более удобном для расчетов виде

$$\Delta n_1 = \frac{1}{RT_1} (p_1 V_1 - p_2 V_2 - p_2 V_{кр}) - \frac{p_2 \left(V_n - \frac{g}{d} \right)}{RT_2}, \quad (12)$$

где p_1 — давление газа в гребенке до открывания адсорбционного сосуда и p_2 — равновесное давление после адсорбции азота при первом впуске — определяются из опыта. Если p_1 и p_2 выражать в миллиметрах ртутного столба; V_1 , V_2 , $V_{кр}$, V_n

в миллилитрах; T в градусах Кельвина; g в граммах и d в граммах на миллилитр, то

$$R = 0,08206 \cdot 1000 \cdot 760 \text{ мл} \cdot \text{мм рт.ст./моль} \cdot \text{град} = 62500 \text{ мл} \cdot \text{мм рт.ст./моль} \cdot \text{град}$$

$$V_1 = V_{\text{реб}} - V', \quad (13)$$

где V' — поправка на изменение объема вследствие передвижения уровня ртути в U-образном манометре;

$$V_2 = V_{\text{реб}} - V'', \quad (14)$$

где V'' — поправка на изменение объема манометра при новом положении уровня ртути, соответствующем давлению p_2 . Объемы V' и V'' определяются по расстоянию уровня ртути в манометре от уровня ртути при атмосферном давлении. Для манометрической трубки диаметром в 4,5 мм поправка на 1 мм шкалы манометра равна 0,016 мл. Таким образом первая точка изотермы адсорбции вычисляется по формулам (12), (13) и (14).

Вторая и последующие точки изотермы адсорбции вычисляются несколько иначе. В этом случае число молей адсорбированного газа вычисляется по формуле

$$\Delta n_{\text{II}} = \frac{1}{RT_1} [p_1 V_1 - p_2 V_2 - (p_2 - p_{\text{пр}}) V_{\text{кр}}] - \frac{(p_2 - p_{\text{пр}}) \left(V_{\text{II}} - \frac{p}{d} \right)}{RT_2}, \quad (15)$$

где $p_{\text{пр}}$ — равновесное давление при адсорбции, оставшееся в системе после первого (предыдущего) пуска.

$$\Delta V_{\text{II}} = 22400 \cdot \Delta n_{\text{II}}, \quad (16)$$

Вторая точка изотермы соответствует сумме $\Delta V_1 + \Delta V_{\text{II}} = V_{\text{II}}$, последующие точки получаются суммированием ΔV_i .

На основании полученных значений V_a производят расчет величин, необходимых для построения графика по уравнению (9), записывая их в журнал по форме, указанной в прилагавшем ниже примере расчета.

Расчет удельной поверхности по уравнению полимолекулярной адсорбции. Уравнение полимолекулярной адсорбции в его линейной форме имеет вид уравнения (9). Отложив в прямоугольных координатах по оси ординат величины левой части уравнения (9), а по оси абсцисс $\frac{p}{p_s}$ (рис. 23), получают прямую, тангенс угла которой равен $\frac{C-1}{CV_m}$, а отрезок оси ординат от начала координат до пересечения с прямой равен $\frac{1}{CV_m}$. Из полученных таким образом двух уравнений

$$\text{tg } \beta = \frac{C-1}{CV_m} \quad \text{и} \quad b = \frac{1}{CV_m}$$

определяют значение V_m , т. е. объем газа (при нормальных условиях), отвечающий мономолекулярному заполнению поверхности адсорбента молекулами адсорбата.

Вычислив, как указано выше, значение V_m , определяют удельную поверхность по уравнению

$$S_{\text{уд}} = \frac{V_m \cdot N \cdot s_0}{V_M \cdot 10^4} \text{ м}^2/\text{г},$$

где $N = 6,08 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро); $s_0 = 16 \cdot 2\text{Å}^2 = 16,2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ (площадь, занимаемая одной молекулой азота); $V_M = 22400 \text{ мл}$

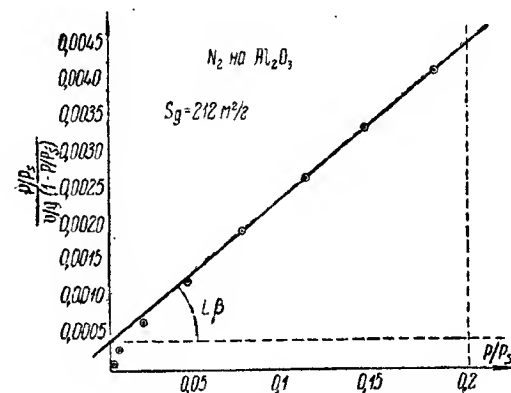


Рис. 23. График построения по уравнению БЭТ.

(граммолекулярный объем азота). Подставив указанные величины, имеем

$$S_{\text{уд}} = 4,34 \cdot V_m \text{ м}^2/\text{г}. \quad (17)$$

Пример расчета удельной поверхности окиси алюминия (табл. 5). При градуировке прибора были получены следующие величины: объем гребенки $V_{\text{реб}} = 226,8 \text{ мл}$; объем адсорбционного сосуда с адсорбентом $V_{\text{адс.с}} = 31,2 \text{ мл}$; объем погруженной части пустого адсорбционного сосуда $V_{\text{II}} = 22,9 \text{ мл}$; объем кра-на и прилегающей трубки, которая идет к адсорбционному сосуду и находится при комнатной температуре (или температуре термостата, окружающего гребенку) $V_{\text{кр}} = 10 \text{ мл}$. Кроме того необходимо знать вес адсорбента $g = 6,6 \text{ г}$ и его плотность $d = 3,9$;

Таблица 5

Экспериментальные данные опыта

№ впуска	Время	Отсчет по манометру	P	P _{атм}	№ впуска	Время	Отсчет по манометру	P	P _{атм}									
1*	17 ⁴⁴	337,5 333 <u>670,5</u>	91,0	761,5	5	20 ²²	249 244 <u>493</u>	268,7	761,7									
	17 ⁴⁵	378 374 <u>752</u>				20 ²³	354 350 <u>704</u>											
	17 ⁵⁵	382 376 <u>758</u>				6	20 ³⁵			229 224 <u>453</u>	308,7	761,7						
	18 ⁰⁵	382 376,5 <u>758,5</u>					20 ⁴⁶			320 316 <u>636</u>			125,7					
	18 ¹⁵	382 376,5 <u>758,5</u>					7			21 ⁰⁸				199 194 <u>393</u>	368,7	761,7		
	2	18 ¹⁰								309 304 <u>613</u>				21 ⁴⁰			276 274 <u>550</u>	211,7
		18 ²⁰	381,5 376 <u>757,5</u>	8	21 ⁴⁶			157 153 <u>310</u>	451,8	761,7								
		18 ⁵⁰	382 376,5 <u>758,5</u>		22 ¹⁶			229 225 <u>454</u>						307,7				
		3	18 ⁵⁰		295 290 <u>585</u>	9		22 ¹⁸			119 115 <u>234</u>	527,8					761,7	
			19 ¹⁰		380,5 376 <u>756,5</u>			22 ⁴⁰			100,5 176,5 <u>357,0</u>		404,8					
			4		19 ³⁰		260 255 <u>515</u>	17,7			761,7							
	19 ⁵⁰				374 370 <u>744</u>													

* При 1-м впуске приведены все произведенные отсчеты, при следующих—только необходимые для расчетов начальные и конечные отсчеты.

Продолжение

№ впуска	Время	Отсчет по манометру	P	$P_{атм}$	№ впуска	Время	Отсчет по манометру	P	$P_{атм}$
10	22 ⁵⁶	56,0	654,3	761,7	11	23 ³⁰	0	761,8	761,7
	23 ²⁷	51,5				72			
		107,5				68			
		126				140			
		123,5	512,3						
		249,5							

Расчет 1-й точки изотермы производится по формулам (12), (13) и (14)

$$\Delta V_1 = \frac{22400}{RT_1} (p_1 V_1 - p_2 V_2 - p_2 V_{кр}) - \frac{p_2 \left(V_n - \frac{g}{d} \right) \cdot 22400}{RT_2} =$$

$$= \frac{22400}{62500 \cdot 293} [91(226,8 - 0,016 \cdot 337,5) - 3(226,8 - 0,016 \times$$

$$\times 382) - 3 \cdot 10] - \frac{3 \left(22,9 - \frac{6,6}{3,9} \right) \cdot 22400}{62500 \cdot 90} = \frac{0,358}{293} 19460 - 0,25 = 23,45 \text{ мл.}$$

Давление в гребенке $p_1 = 91 \text{ мм рт. ст.}$; $T_1 = 273 + 20 = 293^\circ$; равновесное давление $p_2 = 3 \text{ мм рт. ст.}$; исправленный объем гребенки с учетом манометрической поправки $V_1 = V_{греб} - V' = 226,8 - 0,016 \cdot 337,5 = 221,4$; тоже по достижении адсорбционного равновесия $V_2 = V_{греб} - V'' = 226 - 0,016 \cdot 382 = 220$; газовая константа $R = 0,08206 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{град} = 62500 \text{ мл} \cdot \text{мм рт. ст.} / \text{моль} \cdot \text{град}$.

Расчет 2-й точки изотермы адсорбции производится по формулам (15) и (16), где $p_{пр} = 3 \text{ мм рт. ст.}$

$$\Delta V_{II} = \frac{22400}{RT_1} [p_1 V_1 - p_2 V_2 - (p_2 - p_{пр}) \cdot V_{кр}] -$$

$$\frac{22400 \cdot (p_2 - p_{пр}) \left(V_n - \frac{g}{d} \right)}{RT_2} =$$

$$= \frac{22400}{62500 \cdot 293} [148,5(226,8 - 0,016 \cdot 309) - 3,1(226,8 -$$

$$- 0,016 \cdot 382) - (3,1 - 3) \cdot 10] - \frac{22400(3,1 - 3) \cdot 212}{62500 \cdot 90} =$$

$$= 1,22 \cdot 10^{-3} \cdot 32290 - 0,008 = 39,5 \text{ мл.}$$

Вторая точка изотермы складывается из суммы объемов газа адсорбированного за оба впуска: $V_{II} = 23,45 + 39,5 = 63$ мл. Все остальные точки изотермы также рассчитываются по уравнениям (15) и (16). Результаты расчетов сведены в табл. 6.

Таблица 6

Величины уравнения полимолекулярной адсорбции

№	V	$\frac{V}{g}$	p	$\frac{p}{p_s}$	$1 - \frac{p}{p_s}$	$\frac{\frac{p}{p_s}}{\frac{V}{g} \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)}$
1	23,5	3,36	3	0,00115	0,9988	0,000343
2	63	9,0	3,1	0,00119	0,9988	0,000132
3	110	15,6	5,0	0,0018	0,9982	0,000116
4	171	24,2	17,7	0,0064	0,9936	0,000264
5	225	32,0	57,7	0,0209	0,9791	0,000667
6	269	38,3	125,7	0,0455	0,9544	0,001245
7	305	43,4	211,7	0,0768	0,9232	0,00192
8	336	47,7	307,7	0,111	0,8885	0,00264
9	361	51,3	404,8	0,146	0,8535	0,00334
10	391	55,4	512,2	0,186	0,8130	0,00413
11	420	59,4	621,2	0,225	0,775	0,00487

Затем строится график зависимости величины левой части уравнения (9) от $\frac{p}{p_s}$ (рис. 23). Тангенс угла наклона $\frac{C-1}{CV_m} = \frac{0,045-0,0004}{0,2} = \frac{0,0446}{0,2} = 0,223$; отрезок, отсекаемый на оси ординат, $\frac{1}{CV_m} = 0,004$. Тогда $C-1 = \frac{0,02}{0,004} = 50$; $C = 51$, а $V_m = \frac{1}{C \cdot 0,0004} = \frac{1}{51 \cdot 0,0004} = 49$ мл.

$$S = 49 \cdot 4,34 = 212 \text{ м}^2/\text{г}.$$

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ПО ТЕПЛОТЕ СМАЧИВАНИЯ ПОРОШКА, НАСЫЩЕННОГО ПАРАМИ СМАЧИВАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ *

При насыщении адсорбента парами жидкости на его поверхности происходит образование адсорбционной пленки, обладающей свойствами поверхности нормальной жидкости, именно: величиной поверхностного натяжения σ и полной поверхностной энергией $\epsilon = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}$. При погружении в жидкость адсорбента, насыщенного парами той же жидкости при той же тем-

пературе, происходит исчезновение наружной поверхности пленки, сопровождающееся выделением теплоты смачивания:

$$q = 4,18 \cdot 10^7 \cdot E \cdot S \text{ кал/г}, \quad (18)$$

где E — полная поверхностная энергия, выраженная в эргах на квадратный сантиметр; S — поверхность в квадратных сантиметрах.

Таким образом, если взять химически невзаимодействующую с адсорбентом смачивающую жидкость с известной величиной полной поверхностной энергии и непосредственным калориметрическим опытом определить теплоту смачивания адсорбента, насыщенного парами смачивающей жидкости при температуре калориметрического опыта, то из уравнения (18) можно определить удельную поверхность адсорбента, разделив полученное значение q на навеску адсорбента. Для непористых адсорбентов полученная удельная поверхность будет совпадать с вычисленной на основании изотерм низкотемпературной адсорбции азота; для пористых адсорбентов она будет значительно меньше на величину поверхности, приходящейся на микропоры и конденсирующие пары. Следовательно, для пористых адсорбентов сопоставление величины поверхности, определенной по рассматриваемому методу, с величиной поверхности, вычисленной из изотерм низкотемпературной адсорбции азота, дает величину поверхности конденсирующих пор и микропор, т. е. позволяет характеризовать пористость адсорбента.

Применение рассматриваемого метода для непористых адсорбентов интересно в том отношении, что оно позволяет определить величину s_0 методом, независимым от каких-либо допущений, касающихся формы адсорбируемых молекул, — см. уравнение (10).

В качестве смачивающей жидкости при определении теплоты смачивания удобно применять четыреххлористый углерод, для которого $E = 1,5 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^2$. В случае, если полная поверхностная энергия смачивающей жидкости неизвестна, она может быть вычислена по формуле

$$E = \sigma + T \frac{d\sigma}{dT},$$

где T — температура в $^\circ\text{K}$; $\frac{d\sigma}{dT}$ — температурный коэффициент поверхностного натяжения.

Методика работы. Шесть навесок катализатора помещается в специальные ампулы с утонченным дном (рис. 24), которые помещаются в термостат и припаиваются к вакуумной установке. После тщательной откачки ампулы отпаиваются в верхнем сужении, затем производят насыщение адсорбента парами четыреххлористого углерода, разбивая с помощью электромагнита бойком ампулу с четыреххлористым углеродом, которая по-

* W. D. Harkins, G. Jure, „J. Am. Chem. Soc.“, 66, 1362, 1944.

мещается в специальные карманы ампул. Навески катализатора в ампулах должны быть приблизительно одинаковые, навески четыреххлористого углерода — различные, возрастающие. После того, как ампулы простоят в термостате не менее двух часов, трубку с карманом и бойком отпаивают. В таком виде ампулы подготовлены для калориметрических опытов и сохраняются при температуре термостата.

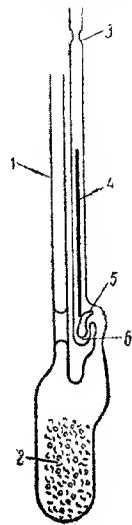


Рис. 24. Ампула для определения теплоты смачивания.
1 — держатель; 2 — адсорбент; 3 — места спайки; 4 — боек; 5 — ампула для ампулки и бойка.

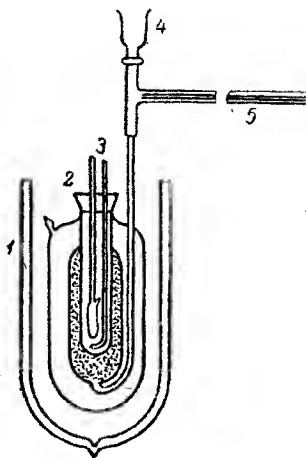


Рис. 25. Калориметр для определения теплоты смачивания.
1 — сосуд Дьюара; 2 — калориметр; 3 — ампула с адсорбентом; 4 — воронка с краном; 5 — градуированный капилляр.

Определение теплоты смачивания производится в калориметре типа А. Н. Шукарева* (рис. 25), калориметр представляет собой сосуд с тройными стенками, который помещен в сосуд Дьюара, находящийся в термостате. Во внутренний сосуд калориметра вставляется пробирка, куда наливается смачивающая жидкость (четыреххлористый углерод), а также помещается ампула с подготовленным адсорбентом и приспособление для ее разбивания. Наружный сосуд калориметра эвакуирован и отпаян, а средний сосуд, соединенный отходящей снизу промежуточной трубкой с горизонтальным капилляром, запол-

нен толуолом, промежуточная трубка и капилляр — ртутью. Капилляр диаметром 0,1 мм и длиной около 90 см снабжен шкалой с делениями на миллиметры, цена деления которой в калориях определяется предварительно, путем проведения в калориметре реакции с известным тепловым эффектом, например нейтрализации 10 мл 0,25 н. NaOH таким же объемом 0,25 н. H₂SO₄. Для этого раствор кислоты заливается непосредственно в пробирку калориметра, а раствор щелочи помещается туда же в специальном сосуде, имеющем в дне отверстие, закрытое шлифованной стеклянной пробкой с длинным стержнем. После установления теплового режима калориметра с помощью стержня открывают пробку в дне пробирки, проводят тем самым нейтрализацию растворов, за ходом которой следят, производя отсчеты положения мениска ртути в капилляре через каждые одну-две минуты. Так как количество вы-

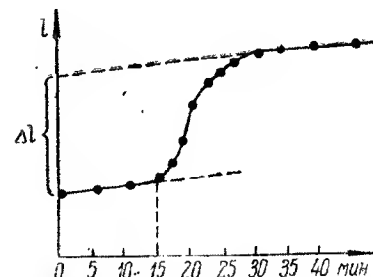


Рис. 26. Пример графического изображения результатов калориметрического опыта. По оси абсцисс — время, в минутах; по оси ординат — длина столбика ртути в миллиметрах.

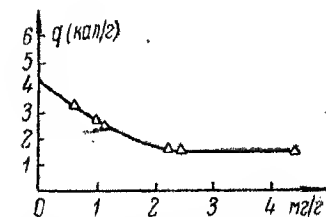


Рис. 27. Пример графического изображения результатов определения теплоты смачивания порошков, насыщенных парами смачивающей жидкости. По оси абсцисс — количество смачивающей жидкости, взятой для адсорбции в парах в миллиграммах на грамм адсорбента. По оси ординат — теплота смачивания в калориях на грамм.

делившегося в калориметре тепла известно из табличных данных (в нашем случае 38,4 кал), а из проведенного опыта известно также вызванное им перемещение мениска ртути в миллиметрах, делением первого на второе находят цену 1 мм капилляра в калориях. Обычно такие определения проводят не менее 2—3 раз и берут среднее из полученных значений.

Аналогично проводят калориметрические опыты по определению теплоты смачивания: устанавливают «ход мениска ртути» до опыта, после того как разобьют ампулу, и после выделения основного количества тепла. Полученные результаты изображают графически в прямоугольных координатах, откладывая положение мениска l в зависимости от времени, что позволяет

* И. Н. Кривобабко, А. Н. Шукарев. «Ж. прикл. хим.», 7, 259, 1934.

определить перемещение мениска Δl , соответствующее выделившейся теплоте смачивания.

Пример графического изображения результатов калориметрического опыта приводится на рис. 26.

Каждый калориметрический опыт дает теплоту смачивания адсорбента, находящегося в равновесии с определенным количеством паров смачивающей жидкости. Откладывая на оси ординат теплоту смачивания, на оси абсцисс — количество предварительно адсорбированных паров смачивающей жидкости в миллиграммах на грамм или пропорциональную ей величину — количество смачивающей жидкости, взятой для адсорбции в парах, при расчете на 1 г адсорбента, — получим кривую, которая позволяет определить теплоту смачивания адсорбента полностью насыщенного парами смачивающей жидкости (рис. 27). Удельная поверхность исследуемого адсорбента вычисляется по формуле (18).

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ПОРИСТОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

Под *пористостью* катализатора или вообще твердого тела понимают отношение объема пор к объему тел. Общая пористость выражается уравнением

$$\phi = \frac{V_T - V_0}{V_T} = 1 - \frac{d}{\delta}, \quad (19)$$

где V_T — объем зерен материала; V_0 — объем лишенного пор вещества; d — кажущаяся плотность; δ — истинная плотность.

Пористость катализатора является одним из свойств, которые могут иметь существенное влияние на активность катализатора и на направление протекающих на нем процессов.

В настоящей работе определяется общая пористость двух образцов катализаторов, один из которых представляет собой чистый металл или окисел, другой может быть многокомпонентным катализатором. Как показывает формула (19), для определения общей пористости необходимо знать истинную и кажущуюся плотность катализатора.

Определение кажущейся плотности. Кажущаяся плотность катализатора определяется путем замера объема, занимаемого определенной навеской катализатора.

Применяемый с этой целью прибор* изображен на рис. 28. Он состоит из колбочки 9 с воронкой 11 и боковой трубкой 8, соединенных посредством шлифов 5 и 7 и крана 6 с буферным сосудом 4, подключенным через кран 3 к вакуумному насосу и через шлиф 2 — с закрытым манометром 1. К крану 3 присоединяется масляный или хороший водоструйный насос. В кол-

бочку 9 через шлиф 7 помещается навеска катализатора g , потом колбочка через шлифы 7 и 5 присоединяется к остальной части установки. После откачки системы до определенного минимального давления, даваемого насосом и измеряемого манометром 1 (кран 10 закрыт, краны 3 и 6 — открыты), колбочку 9 заполняют чистой ртутью через воронку 11, для чего кран 3 закрывают, а кран 10 открывают. Когда ртуть будет подходить к буферной склянке, кран 6, а затем кран 10 закрывают и колбочку 9, целиком заполненную ртутью, разъединяют при шлифе 5 от остальной части установки, сливают избыток ртути из воронки 11 и из соединительной трубки из пространства над краном 6. После этого колбочка 9, содержащая исследуемый материал и полностью заполненная ртутью, взвешивается (вес g_2). Затем сливают ртуть вместе с исследуемым материалом из колбочки 9, заполняют ее чистой ртутью и взвешивают (вес g_1). Кажущаяся плотность исследуемого катализатора вычисляется по формуле:

$$d = \frac{13,546 \cdot g}{g_1 - g_2 + g}$$

Определение истинной плотности. Истинная плотность катализатора, представляющего собой определенное простое вещество, например металл, для которого известны объем элементарной ячейки V_0 мл и число атомов в ней (n), может быть вычислена по формуле

$$\delta = n \frac{A}{NV_0}, \quad (20)$$

где N — число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$); A — атомный вес.

В случае, если элементарная ячейка содержит атомы разных элементов, как это имеет место, например, для окислов металлов, вместо nA , в формулу входит

$$\sum A = n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots$$

Если подставить числовое значение N и взять значение объема элементарной ячейки в кубических ангстремах, то общая фор-

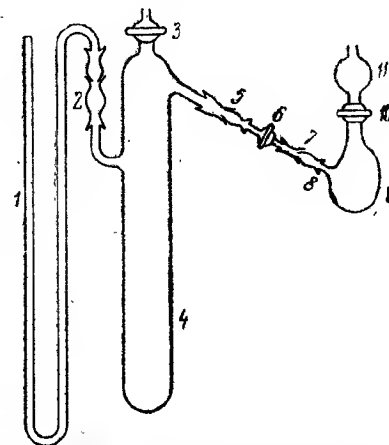


Рис. 28. Прибор для определения кажущейся плотности.

* Е. В. Алексеевский. Общий курс химии защиты, т. 1. Л., ОНТИ, 1935, стр. 193.

мула для подсчета истинной плотности из рентгенографических данных будет иметь вид:

$$\delta = 1,6602 \frac{\Sigma A}{V} \quad (21)$$

В руководствах справочного характера часто приводятся не значения V_0 (объем элементарной ячейки в \AA^3), а грамматомные объемы в миллилитрах V . Из последних значений требующиеся для подстановки в формулу (21) объемы элементарной ячейки вычисляются по формуле

$$V_0 = \frac{V \cdot 10^{24} \cdot n}{N} \quad (22)$$

Для ряда металлов и окислов необходимые для расчета значения V и n приводятся в табл. 7.

Таблица 7

Исходные величины для расчета истинной плотности

Химический символ	Атомный вес	V , мл	n	Химическая формула	Молекулярный вес	V , мл	n
Cu	63,5	7,06	4	MnO	70,9	13,1	4
α -Fe	55,9	7,10	2	CuO	81,3	10,8	4
α -Co	58,9	6,72	2	CdO	128,4	15,6	4
Pt	195,2	9,11	4	γ - Al_2O_3	102,0	37,0	8
β -Mn	54,9	7,58	20	TiO_2 (рутил)	79,9	18,6	2

Вычисленная из рентгенографических данных истинная плотность не зависит от наличия пор в исследуемом материале. Однако вычисление ее возможно лишь для достаточно чистых индивидуальных веществ, для которых известны необходимые данные об элементарной ячейке. Во всех прочих случаях приходится пользоваться экспериментальным определением истинной плотности.

Задача заключается в том, чтобы добиться полного заполнения пор исследуемого твердого вещества пикнометрической жидкостью. Исследования показали, что результаты определения истинной плотности в значительной степени зависят от применяемой пикнометрической жидкости, от времени соприкосновения ее с твердым веществом и от величины зерна твердого вещества.

В табл. 8 приведены данные для одного и того же образца угля, иллюстрирующие влияние указанных выше факторов.*

* Fricke R. Handb. der Katalyse, Bd. 4. Athen, 1943, S. 153.

Таблица 8

Влияние условий определения на величину истинной плотности

Влияние пикнометрической жидкости		Влияние зернения угля		Влияние времени соприкосновения	
пикнометрическая жидкость	найденная плотность	величина зерна, мм	плотность	время соприкосновения, час	плотность
Ртуть	0,865	1,95	1,845	1	2,015
Вода	1,843	0,71	1,854	2,5	2,04
Пропиловый спирт	1,960	0,165	1,870	5	2,08
Хлороформ	1,992	0,001	1,900	10	2,10
Бензол	2,008	—	—	15	2,103
Ацетон	2,112	—	—	—	—
Пентан	2,129	—	—	—	—

Определение истинной плотности производится в приборе,* изображенном на рис. 29. Прибор состоит из трех частей, со-

единенных шлифами. В нижней части прибора 1, непосредственно под отверстием, помещается пикнометр 2 с навеской твердого вещества, в боковой трубке средней части прибора 3—запаянная ампула 7 с бензолом, на нижнюю утонченную часть которой опирается стеклянный боек 5; верхняя часть бойка содержит впаянный кусок железной проволоки. Собрав таким образом прибор, его подключают через кран 8 к вакуумному насосу, дающему остаточное давление не более 1 мм рт. ст. и производят откачку в течение 20—30 минут при осторожном подогревании пикнометра в нижней части прибора. Затем отключают вакуум с помощью крана 8, дают прибору охладиться, после чего с по-

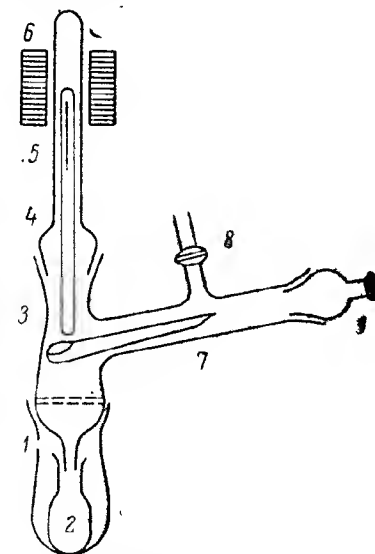


Рис. 29. Прибор для определения истинной плотности.

мощью электромагнитной катушки 6 и бойка 5 разбивают нижнюю утонченную часть ампулы с бензолом. Бен-

* Analytical Chemistry by Work Tool, v. 1, Oxford, 1954.

зол, переливаясь в нижнюю часть прибора, заполняет пикнометр и смачивает исследуемый твердый материал (осколки стекла от ампулы при этом задерживаются на сетке в средней части прибора). После разборки прибора пикнометр вынимается, закрывается пробкой с капилляром так, чтобы последний был весь заполнен бензолом. Пикнометр затем выдерживается в термостате 20–30 минут при температуре 20 или 25° и взвешивается на аналитических весах. Таким образом определяется вес пикнометра с навеской исследуемого вещества и бензолом g_4 . Затем определяют вес пикнометра с бензолом g_3 . Кроме того известен вес пустого пикнометра g_1 и вес пикнометра с навеской твердого тела g_2 . Тогда очевидно

$$(g_2 - g_1) - \frac{(g_3 - g_1) \cdot 0,88}{\delta} = g_4 - g_3,$$

откуда

$$\delta = \frac{(g_2 - g_1) \cdot 0,88}{(g_2 - g_1) - (g_4 - g_3)}.$$

Определив значения истинной и кажущейся плотности по формуле (19), вычисляют пористость.

§ 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ СМАЧИВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Известно, что твердые вещества при одинаковом химическом составе могут обладать различной реакционной способностью (активностью) в отношении тех или иных химических реакций. Частным случаем является различие в каталитической активности. С точки зрения термодинамики различная активность твердых веществ объясняется отклонением от термодинамически равновесного состояния, характеризующегося минимумом свободной энергии, т. е. наличием у активных твердых тел избыточной свободной энергии.

Изменение основной термодинамической характеристики твердого тела связано с изменением целого ряда его химических свойств — теплового эффекта и равновесия химических реакций, скорости их протекания, адсорбционной и каталитической способности и др. Причины отклонения твердых веществ от состояния минимума свободной энергии („пересыщения“ твердого вещества) не всегда могут быть охарактеризованы достаточно точно. Они могут быть связаны с наличием структурных и фазовых нарушений, различной степенью дисперсности и т. д.

Активные твердые вещества, находящиеся в термодинамически неустойчивом состоянии, имеют стремление перейти к нормальному неактивному состоянию. Измерение гетерогенных химических равновесий с участием активных и неактивных твердых веществ, а также и измерение электрохимических по-

тенциалов позволяет определить изменение свободной энергии перехода вещества из активного в неактивное состояние

$$\Delta F = F_{\text{акт}} - F_{\text{неакт.}}$$

Указанные выше методы в основном связаны со свойствами поверхности твердого вещества, и поэтому измеренная величина ΔF дает возможность характеризовать активность его поверхности. Различие в теплотах растворения активных и неактивных твердых веществ дает разность энтальпий, т. е. интегральную избыточную энергию, отнесенную к объему (массе) твердой фазы.

Для характеристики активных и неактивных твердых веществ может быть применено измерение и ряда других параметров. В настоящей работе с этой целью используется определение *теплоты смачивания*. Так называется теплота, выделяющаяся при погружении твердого вещества в жидкость. Ее следовало бы относить к единице поверхности, но, вследствие сложности определения последней, теплоту смачивания часто относят к 1 г твердого вещества. Теплота смачивания представляет собой уменьшение полной поверхностной энергии 1 г твердого вещества при погружении его в жидкость (из воздуха или из вакуума). Она связана с удельной поверхностной энергией и удельной свободной поверхностной энергией следующим уравнением:

$$q = (\epsilon_v - \epsilon_{\text{ж}}) \cdot S = \left[\sigma_v - \sigma_{\text{ж}} - T \frac{\partial (\sigma_v - \sigma_{\text{ж}})}{\partial T} \right] \cdot S,$$

где ϵ_v — удельная поверхностная энергия твердого вещества в воздухе или в вакууме; σ_v — удельная свободная поверхностная энергия твердого вещества в воздухе или вакууме; $\epsilon_{\text{ж}}$ — удельная поверхностная энергия твердого вещества в жидкости; $\sigma_{\text{ж}}$ — удельная свободная поверхностная энергия твердого вещества в жидкости; T — абсолютная температура; q — теплота смачивания в кал/г. Теплота смачивания определяется непосредственно путем калориметрических опытов.

Методика работы. В настоящей работе для определения теплоты смачивания использован калориметр типа А. Н. Шукарева. Внутренний сосуд калориметра, в котором производится смачивание порошкообразного или зернистого твердого вещества жидкостью, окружен толуолом, воспринимающим выделяющуюся при смачивании теплоту. Происходящее при этом расширение толуола передается ртутью, заполняющей отходящую снизу трубку и часть длинного горизонтального капилляра. Последний предварительно проградуирован путем проведения в калориметре реакции нейтрализации эквивалентных количеств растворов кислоты и щелочи, для которых точно известно количество выделившегося тепла (см. предыдущую работу). Таким

образом устанавливают, какому количеству тепла соответствует перемещение ртути в капилляре на 1 мм.

Калориметрический опыт осуществляется следующим образом: в чистый внутренний сосуд калориметра помещается 20 мл смачивающей жидкости, а также цилиндрический сосудик, который закрывается снизу шлифованной пробкой, укрепленной на стеклянном стержне, и содержит 1 г катализатора. Сосудик помещается в жидкость во внутреннем сосуде калориметра. Через один или два часа, когда система придет к тепловому равновесию, что обнаруживается по незначительному и постоянному ходу ртути в калориметре, открывают пробки сосудика и приводят адсорбент в соприкосновение со смачивающей жидкостью, причем продолжают наблюдения за ходом ртути в капилляре. Выделившаяся теплота смачивания вызывает резкое ускорение перемещения ртути в капилляре, которое становится через некоторое время вновь постоянным, что является признаком окончания калориметрического опыта.

Результаты опыта записываются в виде таблицы.

С момента смачивания отсчет положения мениска ртути производят ежеминутно в течение главного периода выделения теплоты смачивания; начальный и конечный период хода мениска ртути отмечают каждые пять минут. По окончании опыта строится график зависимости положения мениска l от времени t в прямоугольных координатах (рис. 26), который используется для определения теплоты смачивания по найденной из опыта величине перемещения мениска ртути в мм.

$$\frac{(l_2 - l_1) \cdot q_0}{g} = q,$$

где $(l_2 - l_1)$ — разность отсчетов мениска ртути, отвечающая выделившемуся количеству теплоты; q_0 — количество теплоты, соответствующее перемещению столбика ртути на 1 мм; g — навеска катализатора.

Определение теплоты смачивания производится 2—3 раза для каждого препарата исследуемого окисла, например для прокаленных при красном и белом калении препаратов силикагеля, после чего вычисляются средние значения теплоты смачивания для каждого препарата. Величина разности этих теплот для активного и неактивного препаратов может служить для характеристики пересыщения активного препарата окисла.

§ 7. ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРООКИСИ ИЛИ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКИСЛА

Термографией, или термическим анализом, называется метод, позволяющий установить наличие химических реакций и фазовых превращений по сопровождающим их тепловым эффектам и температурный интервал их осуществления. Применение

термографического метода к исследованию процесса дегидратации гидроокисей, т. е. к процессу, посредством которого осуществляется получение окисных катализаторов из гидроокисей, позволяет установить температуры начала и максимального развития процесса дегидратации, наличие переходов окисла из одной структуры в другую, а в случае смеси окислов — возможное образование соединения, а также знаки тепловых эффектов.

Методика работы. Сущность термографического метода заключается в измерении разности температур исследуемого

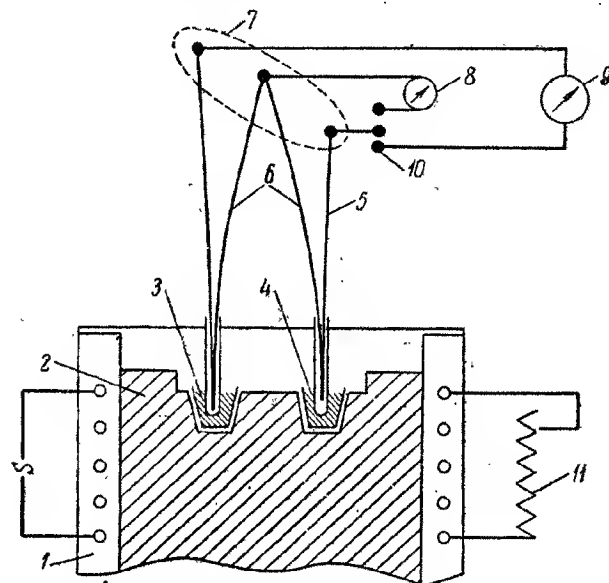


Рис. 30. Схема термографической установки.

1 — электропечь; 2 — металлический блок; 3 — тигель с исследуемым веществом; 4 — тигель со стандартным веществом; 5 — термопара; 6 — дифференциальная термопара; 7 — холодные спай термопар; 8 — гальванометр на 45 мв; 9 — гальванометр дифференциальной термопары; 10 — переключатель; 11 — реостат.

и стандартного вещества при постепенном и равномерном возрастании их температуры. В качестве стандартного вещества может быть применен тот же окисел, предварительно прокаленный при высокой температуре. Общая схема термографической установки изображена на рис. 30.

Измерение температуры образцов производится с помощью простой, а разности температур — дифференциальной хромель-алюмелевой термопары и милливольтметров соответственно на 45 и на 2 мв. Последний при отсутствии тока имеет стрелку

на середине шкалы, с тем, чтобы имелась возможность отсчета как повышения, так и понижения температуры исследуемого препарата по сравнению со стандартным. В качестве простой термопары используется одна из ветвей дифференциальной. Холодные спай термопары поддерживаются при 0°.

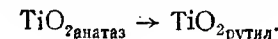
Тигли с испытуемым и стандартным препаратом находятся в углублениях стального блока, помещенного в электропечь, температура которой должна возрастать со временем прямолинейно. В простейшем случае это может быть осуществлено с помощью снабженного шкалой реостата или автотрансформатора, контакты которых через одинаковые промежутки времени перемещаются на одинаковое число делений. Если имеется

возможность, целесообразно пользоваться установками с автоматическим подъемом температуры печи по прямой и с автоматической записью показаний гальванометров, например установкой ПК-52, изготовляемой опытным заводом при институте нефти АН СССР.

В том случае, когда температура испытуемого и стандартного вещества одинаковы, термоэлектродвижущие силы, возникающие в обоих горячих спаих, компенсируют друг друга, и гальванометр дифференциальной термопары не будет показывать отклонения или же будет показывать небольшое и постоянное отклонение, зависящее от различия в теплоемкостях препаратов. Как только при повышении температуры в исследуемом препарате возникнет какой-либо процесс, сопровождающийся выделением или поглощением тепла, в измерительной цепи произойдет нарушение равновесия ТЭДС, стрелка или зеркальце гальванометра отклонится, причем это отклонение будет тем больше, чем значительнее величина теплового эффекта.

Горячие спай термопар изолируются от препаратов чехлами из стекла пирекс, для чего растертые в ступке порошки препаратов утрамбовываются с помощью стеклянной палочки таким образом, чтобы стеклянные чехлы для термопар приняли вертикальное положение. Затем тигли устанавливаются в блок печи, в чехлы осторожно вводятся горячие спай термопар, и

печь прикрывается раздвоенными листами асбеста. Удостоверившись, что установка соответствует схеме рис. 30, включают ток при максимально введенном реостате и каждые 5 или 10 минут производят перемещение контакта, одновременно делая отсчет по обоим гальванометрам. Передвижение контакта реостата и отсчеты производят до тех пор, пока температура не достигнет 600—650°, после чего ток выключают. По полученным данным строятся кривые, пример которых изображен на рис. 31. Кривая 1 дает разность температур исследуемого и стандартного препарата. Зигзагообразные выступы вверх и вниз показывают наличие экзо- и, соответственно, эндотермического эффекта. Кривая 2, идущая наклонно вверх, показывает возрастание температуры стандартного препарата со временем. С ее помощью устанавливаются температуры, при которых имеют место тепловые эффекты, путем проведения прямой, параллельной оси ординат до пересечения с кривой 2. Та же термографическая методика может быть использована при изучении фазового превращения окисла, например перехода



§ 8. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

В настоящее время имеется много данных, подтверждающих, что катализатор является участником химических равновесий в системе исходные вещества—катализатор—продукты реакции. Многие окислы металлов в процессе применения их в качестве катализаторов для реакций каталитического разложения спиртов подвергаются полному или частичному восстановлению (окислы меди, кобальта, никеля, железа, кадмия, цинка и др.). Было показано, что каталитическая активность катализатора состава 35% $\text{V}_2\text{O}_5 + 65\% \text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции гидрирования изобутилена имеет острый максимум при 400°, т. е. как раз при той температуре, при которой имеет максимальное развитие процесс восстановления V_2O_5 до V_2O_3 ; наличие решетки V_2O_3 в этом катализаторе после его работы было установлено рентгенографическим методом.

При обработке этиловым спиртом при высоких температурах WO_3 постепенно восстанавливается до W_2O_5 , причем с ходом процесса восстановления изменяется избирательная способность катализатора, что обнаруживается по изменению отношения $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2$ в продуктах реакции. Химический состав окисномедного катализатора, состоящего из окиси и закиси меди, в процессе каталитического разложения изопропилового спирта изменяется в сторону восстановления, причем содержание закиси меди обратно пропорционально температуре катализа. При использовании в качестве катализаторов железа и его окислов было установлено, что все они представляют собой

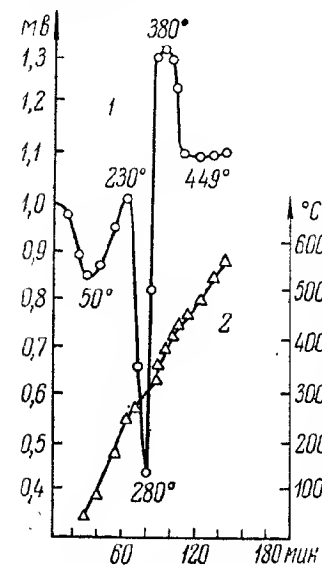
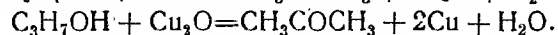
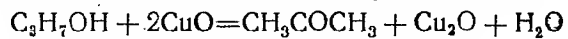


Рис. 31. Пример термограммы. По оси абсцисс — время в минутах; по левой оси ординат — напряжение дифференциальной термопары в милливольт; по правой оси ординат — температура печи в °C.

двухфазную систему, состоящую или из металлического железа, покрытого окисным слоем, или из исходного окисла — гематита или магнетита, в смеси с продуктом восстановления — вуститом.

Приведенные выше примеры показывают, что работа катализатора часто связана с изменением его фазового состава, происходящим в результате химического взаимодействия катализатора с газообразными компонентами реагирующей системы.

Методика работы. В качестве конкретного примера изменения химического состава катализатора в результате его работы здесь исследуется изменение фазового состава катализатора из окиси меди, происходящее при реакции каталитического разложения изопропилового спирта:



Экспериментально это доказывается тем, что в первый период взаимодействия окиси меди со спиртом ацетон образуется без выделения водорода. Исследуются и работавший катализатор — окись меди в форме, обычно применяемой для элементарного анализа, и та же окись меди после разложения на ней изопропилового спирта при 250°. Фазовый анализ системы CuO , Cu_2O , Cu производится по методу, предложенному А. К. Лаврухиной.*

Образцы катализатора до и после каталитического опыта подвергаются тщательному растиранию в агатовой ступке в токе CO_2 . Извлечение отдельных компонентов из смеси производится в приборе (рис. 32), который состоит из тигля Шотта №4 1, плотно закрытого пробкой с отверстиями для мешалки 4, воронки 3 и трубки 5 для ввода CO_2 , подающейся из газометра и колбы Бунзена 1, соединенной с насосом. Из пространства под пробкой углекислый газ удаляется через зазор, имеющийся между мешалкой и пробкой. Количественное определение различных форм меди производится методом потенциометрического титрования на установке, схема которой изображена на рис. 33.

Установка для потенциометрического титрования состоит из источника постоянного тока (4в) 1, высокоомного реостата с надежными контактами (или магазина сопротивлений) 5, служащего для регулировки напряжения в основной цепи, двух магазинов сопротивления 2 и 6 (или измерительной линейки с подвижным контактом), с помощью которых находятся сопротивления, соответствующие отсутствию тока в цепи измеряемого элемента, переключателя 4 для переключения нормального элемента на измеряемый элемент, ключа Морзе 3 для включения тока в момент измерения, нуль-гальванометра 7, нормального элемента 8 и измеряемого элемента 9, состоящего

из каломельного и исследуемого полуэлементов. Последний состоит из платинового электрода, погруженного в титруемый раствор. Соединение обоих полуэлементов осуществляется П-образной трубкой, наполненной концентрированным раствором KCl .

Как видно из рис. 33, используется обычная компенсационная схема, применяемая для измерения ЭДС. Общее сопротивление цепи при измерениях должно оставаться постоянным, а изменяется только сопротивление, на которое

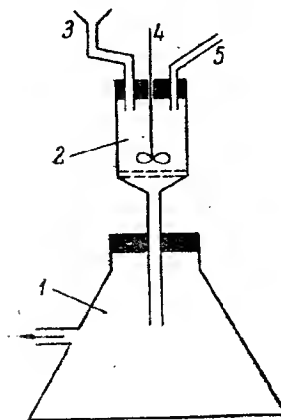


Рис. 32. Прибор для раздельного растворения компонентов медноокисного катализатора.

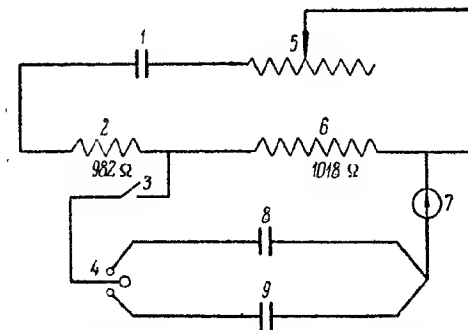


Рис. 33. Измерительная схема установки потенциометрического титрования.

включен измеряемый элемент. Поэтому, если сопротивление магазина 6 увеличивается на 10 ом, то сопротивление магазина 2 следует уменьшить также на 10 ом. Удобнее всего установить рычажные переключатели (или штепсели) магазинов 2 и 6 таким образом, чтобы магазин 6, на который включен измеряемый элемент, имел 1018 ом, а другой магазин 2 — 982 ом, т. е. чтобы сумма сопротивлений магазинов 6 и 2 равнялась 2000 ом. Движок реостата или переключатели магазина 5 устанавливаются таким образом, чтобы при включении в схему нормального элемента гальванометр показывал отсутствие тока.

Титрование производится в токе CO_2 из бюретки с делениями в 0,1 мл при перемешивании магнитной мешалкой путем приливания определенных количеств (1,0—0,2 мл) титрованного 0,1н. раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ с параллельным определением сопротивления, соответствующего отсутствию тока в цепи измеряемого элемента.

Растворы и реактивы, необходимые для анализа. Раствор сульфата Ce готовится растворением CeO_2 в концентрированной серной кислоте. Титр раствора устанавливается

* А. К. Лаврухина, Ж. анал. хим., 1, 73, 1946.

по безводному оксалату натрия в сернокислом растворе при 70° или по щавелевой кислоте. CeO_2 готовится путем прокалывания щавелевокислого или азотнокислого церия при температуре 600—650°.

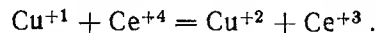
Раствор хлорного железа готовится растворением 75 г химически чистого $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в смеси 150 мл HCl (уд. в. 1,19) и 500 мл дистиллированной воды.

Раствор сернокислого гидразина: к 3 г $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ приливается 97 мл дистиллированной воды и оставляется стоять при периодическом взбалтывании сутки, после чего прозрачный раствор осторожно декантируется от нерастворившейся части сульфата гидразина.

10-процентный раствор KCl .

Раствор HCl (1:9) готовится путем смешивания химически чистой HCl (уд. в. 1,19) с 90 мл дистиллированной воды. Дистиллированная вода для приготовления растворов и промывания осадков кипятится для удаления воздуха и насыщается углекислотой. Углекислота из баллона поступает в газометр, из которого подается к установке для избирательного растворения через очистительную систему, состоящую из растворов уксуснокислого хрома, бикарбоната натрия и сернокислой меди.

Извлечение и определение закиси меди. К навеске растертого порошка катализатора (0,1—0,2 г), взятой на аналитических весах с точностью до 4-го знака и помещенной в тигель Шотта, через воронку добавляется 15 мл раствора состава 9 мл HCl (1:9), 3 мл 3-процентного раствора гидразинсульфата и 3 мл 10-процентного раствора KCl . Жидкость с осадком перемешивается в течение 20 минут при пропускании CO_2 , после чего отсасывается в коническую колбу с помощью водоструйного насоса. За указанное время закись меди растворяется полностью, а медь и окись меди практически совершенно не растворяются. Осадок на фильтре промывается 3—4 раза 5-процентным раствором KCl , затем фильтрат и промывные воды переносятся в сосуд для потенциометрического титрования. Перед титрованием сосуд с жидкостью нагревается до 80° в атмосфере CO_2 , после чего ставится на магнитную мешалку и включается в измерительную схему путем опускания в жидкость платинового электрода и П-образной трубки. Жидкость оттитровывается раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ потенциометрическим методом



Результаты титрования записываются в таблицу.

Точка эквивалентности находится путем построения на миллиметровой бумаге зависимости сопротивления в омах магазина (см. рис. 33) от числа прибавленных миллилитров раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и нахождения точки перегиба этой кривой.

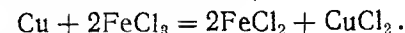
После титрования раствора закисной меди совершенно аналогично проводится потенциометрическое титрование жидкости, применяемой для обработки навески, — 9 мл HCl (1:9) + 3 мл 3-процентного раствора $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ + 3 мл 10-процентного раствора KCl . Такой холостой опыт необходим потому, что гидразинсульфат также титруется Ce^{+4} .

Если на потенциометрическое титрование раствора закиси меди пошло a мл, а на глухой — a' мл, навеска, взятая для анализа, равна b г, а f — объемная поправка раствора, то

$$\text{Cu}_2\text{O} = (a - a') f \cdot 0,00636 \frac{M_{\text{Cu}_2\text{O}}}{2C_{\text{Ce}}} = (a - a') f \cdot 0,063 \frac{143}{127} \text{ г},$$

$$\text{Cu}_2\text{O} = \frac{(a - a') f \cdot 0,0636 \cdot 143 \cdot 100}{127,2g} \text{ \%}.$$

Извлечение и определение металлической меди. После извлечения закиси меди остаток на фильтре растворяется в солянокислом растворе FeCl_3 в атмосфере CO_2 без нагревания в течение 20 минут. При этом в раствор переходит только металлическая медь по реакции



Растворение производится в том же приборе (рис. 32). После отсасывания раствора с помощью водоструйного насоса и промывания частиц CuO и фильтра дистиллированной водой жидкость переводится в сосуд для потенциометрического титрования и титруется раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ в атмосфере CO_2 . Запись результатов титрования и их обработка производится, как указано, при определении закисной меди.

Если a'' — число миллилитров раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, пошедшее на титрование до эквивалентной точки, f — объемная поправка 0,1 н. раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и g — навеска, то

$$\text{Cu} = a'' \cdot f \frac{0,00636}{2} \text{ г} \quad \text{и} \quad \text{Cu} = \frac{a'' \cdot f \cdot 0,636}{2g} \text{ \%}.$$

Определение содержания окиси меди производится по разности

$$\% \text{CuO} = 100 - \% \text{Cu}_2\text{O} - \% \text{Cu}.$$

Фазовый анализ производится 2—3 раза и как результат берутся средние значения сходящихся опытов.

ЛИТЕРАТУРА

- Берг Б. Г., А. В. Николаев, Т. В. Роде. Термография, Госхимиздат, 1942.
Боресков Г. К. и сотр. „Ж. физ. хим.“, 26, 492, 1952; 24, 1135, 1950; 28, 1055, 1954.
Брунауер М. Адсорбция газов и паров, ч. 1, М., ИЛ, 1948, стр. 367—430.

- Добычин Д. П. Сб. „Проблемы кинетики и катализа“, вып. 5. М., Госхимиздат, 1948, стр. 165.
- Жуков И. И. Коллоидная химия, ч. 1. Изд. ЛГУ, 1950, стр. 249—250.
- Карякин Ю. В. Чистые химические реакции. М., Госхимиздат, 1955.
- Киселев А. В. и др. „Ж. физ. хим.“, 26, 986, 1952.
- Киселев А. В. „Успехи химии“, 14, 397, 1945.
- Киселев А. В. Сб. „Проблемы кинетики и катализа“, вып. 6. М., Госхимиздат, 1949, стр. 194.
- Komarewsky V. I., I. R. Coley. „J. Am. Chem. Soc.“, 70, 1463, 1948.
- Комаров В. А., Н. С. Бурева. Уч. зап. ЛГУ № 211, 1957, стр. 198, 200.
- Комаров В. А., Е. А. Черникова. „Ж. физ. хим.“, 29, 1876, 1955.
- Куликов С. Г., С. Г. Рубинштейн. Изв. АН СССР, 133, 1951.
- Harkins, G. J. „J. Am. Chem. Soc.“, 66, 1362, 1944.
- Ормоит Б. Ф. Структура неорганических соединений. М.—Л., ГИТТЛ, 1950, стр. 123.
- Попов М. М. Термометрия и калориметрия. Изд. МГУ, 1954, стр. 132.
- Pradel C., J. Boris. „C. rend. Acad. Sci.“, 242, 122, 1956.
- Сабатье П. Катализ в органической химии. М.—Л., ОНТИ, 1932, стр. 157—164.
- Taylor H. „Z. f. Electrochem.“, 35, 542, 1929.
- Trambure a. ath. „J. Chim. Phys.“, 51, 425, 1954.
- Fricke R. Handbuch der Katalyse. Bd. 4. Athen, 1943, S. 153.
- Фрост А. В. Труды по кинетике и катализу. М., АН СССР, 1956.
- Чмутов К. В. Техника физико-химического эксперимента. М., Госхимиздат, 1940, стр. 99—123, 138, 149.

ГЛАВА IV

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 1. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

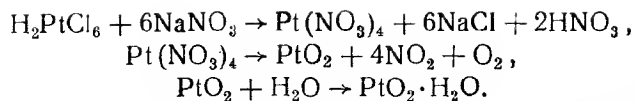
Непредельные соединения по месту двойной связи легко присоединяют водород в присутствии ряда катализаторов в жидкой фазе при низкой температуре. Присоединение идет иногда настолько легко и просто, что метод может служить количественным определением числа непредельных связей в молекуле взятого для исследования вещества. Этот метод незаменим для точных и тонких работ, связанных с исследованием ненасыщенности сложных соединений и с кинетикой гидрирования в зависимости от строения молекул.

С. А. Фокин в 1906 г. впервые ввел в органическую химию метод гидрирования непредельных соединений в присутствии платиновой черни, палладия и других металлов. Метод был значительно усовершенствован, и разработаны способы получения стойких катализаторов, применяемых в настоящее время для гидрирования в жидкой фазе. В лабораториях обычно пользуются платиной или палладием, осажденным на носителе, или же в виде мелкоизмельченного металла без носителя (платиновая чернь). В качестве носителей применяют кизельгур, уголь, сульфат бария, окись кальция, углекислый кальций и др. Платиновый или палладиевый катализаторы, нанесенные на угле, можно также применять для гидрирования непредельных соединений в газовой фазе.

В зависимости от взятого непредельного вещества реакция протекает в растворе при температурах 0—90°. Для того чтобы газообразная, жидкая и твердая фазы постоянно соприкасались друг с другом, реакцию проводят в особом аппарате при взбалтывании.

Приготовление катализаторов. Одним из самых активных катализаторов, применяемых для гидрирования, является окись платины (PtO₂)*, которая получается по следующей реакции:

* Синтезы органических препаратов, т. 1. М., ИЛ, 1949, стр. 387.



В стакане из стекла пирекс или же в фарфоровом тигле растворяют 3,5 г продажной химически чистой платинохлористоводородной кислоты в 10 мл воды и прибавляют 35 г химически чистого азотнокислого натрия. Смесь выпаривают досуха, осторожно нагревая ее над пламенем горелки Бунзена и непрерывно перемешивая массу стеклянной палочкой. После удаления воды температуру постепенно повышают до полного плавления содержимого тигля (350—360°), причем выделяются бурные окислы азота и постепенно образуется коричневая окись платины. Если смесь вспенивается, то усиливают перемешивание и нагревают реакционную массу непосредственно пламенем горелки сверху. При вспенивании удалять горелку из-под стакана не следует, так как верхняя часть расплавленной массы затвердевает, и при последующем нагревании смесь может быть выброшена через край стакана. Минут через 15, когда температура достигнет приблизительно 400°, выделение газов значительно уменьшается. Через 20 минут температура смеси должна быть равна 500—550°; при этом бурное образование окислов азота практически прекращается и происходит лишь слабое выделение газа. Эту температуру поддерживают минут 30.

По окончании плавления массу дают остыть, а затем обрабатывают ее 50 мл воды. Коричневый, быстро оседающий на дно осадок, промывают водой, декантируя жидкость один или два раза; затем осадок отфильтровывают, лучше всего через плотную фильтровальную бумагу в тигле Гуча, и промывают на фильтре до полного удаления азотнокислых солей (проба с дифениламином). Если плавление было проведено правильно, то отстаивание и фильтрование идут очень быстро. Окись платины иногда применяют непосредственно, но обычно ее предварительно сушат на эксикаторе. Выход составляет от 1,57 до 1,65 г (95—100% теоретич.).

Для приготовления платиновой черни, по Вильштеттеру и Вальдшмидт-Лейтцу,* раствор платинохлористоводородной кислоты (80 мл), содержащий 20 г платины и небольшой избыток соляной кислоты, смешивают с 150 мл 33-процентного формалина, охлаждают до —10° и к нему при хорошем размешивании добавляют по каплям 420 г 50-процентного едкого кали, причем температура не должна подниматься выше 6°. Вслед за этим смесь нагревают при хорошем размешивании еще 30 минут при 55—60°. Выпавшую платиновую чернь промывают декантацией до исчезновения хлор-ионов и щелочной

реакции. Затем продукт переносят на фильтр, заботясь о том, чтобы он все время был покрыт водой, отсасывают, быстро отжимают между листами фильтровальной бумаги и помещают в эксикатор с высоким вакуумом. Через несколько дней продукт превращается в сухую пыль. После этого эксикатор наполняют углекислотой, устраивая при этом вакуум, и сохраняют продукт под углекислотой. Если из платиновой черни не удалены все газы при длительном выдерживании под высоким вакуумом, то через некоторое время из адсорбированного водорода и кислорода образуется вода. Платиновая чернь перед пропусканием водорода всегда активируется воздухом или кислородом в сосуде для встряхивания.

Аппаратура для гидрирования (по Фокину—Вильштеттеру). Основными частями установки для гидрирования (рис. 34) являются газовая бюретка 1, снабженная водяной рубашкой 2 для поддержания постоянной температуры, и собственно прибор для гидрирования—утка 3. Прибор для гидрирования устанавливается в механической качалке 4, приводимой в движение небольшим мотором 5 и дающей 250—300 качаний в минуту, что обеспечивает хорошее встряхивание реакционной смеси.

Контроль температуры может производиться различными способами: можно весь прибор помещать в термостат с водой, где поддерживается постоянная температура, можно для этой цели пользоваться термостатной коминатой. Часто применяют электрообогрев металлического блока, в который вставляют утку; для контроля температуры в этом случае устраивается карман, куда вставляется термомпара. Удобно также пользоваться утками с двойными стенками, между которыми циркулирует вода, подаваемая из термостата. Вместо двойных стенок иногда пользуются впаянным внутрь утки змеевиковым нагревателем, позволяющим циркулировать воде из термостата с постоянной температурой. Температура жидкости в утке может замеряться термопарой, вставленной во впаянный карман.

Гидрирование лучше проводить электролитическим водородом. Водород помещают в запасной газометр емкостью в 8—12 л. Перед тем, как наполнить бюретку, водород очищается от следов кислорода медленным пропусканием через печь с платинированным асбестом. Очищать технический водород от других примесей можно пропусканием его через батарею склянок Тищенко (с концентрированными раствором щелочи, насыщенным раствором уксуснокислого свинца, раствором перманганата калия и концентрированной серной кислотой).

Газовые бюретки, употребляемые при гидрировании, должны иметь объем не менее 150—200 мл. Часто для работы применяют установку из двух соединенных между собой бюреток. Бюретки соединены двухходовыми кранами с одной стороны с газометром с водородом, с другой — с уткой. В то время

* Вильштеттер, Вальдшмидт-Лейтц, „Ber.“, 54, 113, 1921.

как одна подает водород, другая наполняется из газометра. Для опыта берется примерно 0,01 г-моль вещества, 0,05—0,3 г катализатора и 20 мл растворителя. В качестве растворителя применяют спирт, ледяную уксусную кислоту, сложные эфиры, петролейный эфир, предельные углеводороды (гептан, гексан).

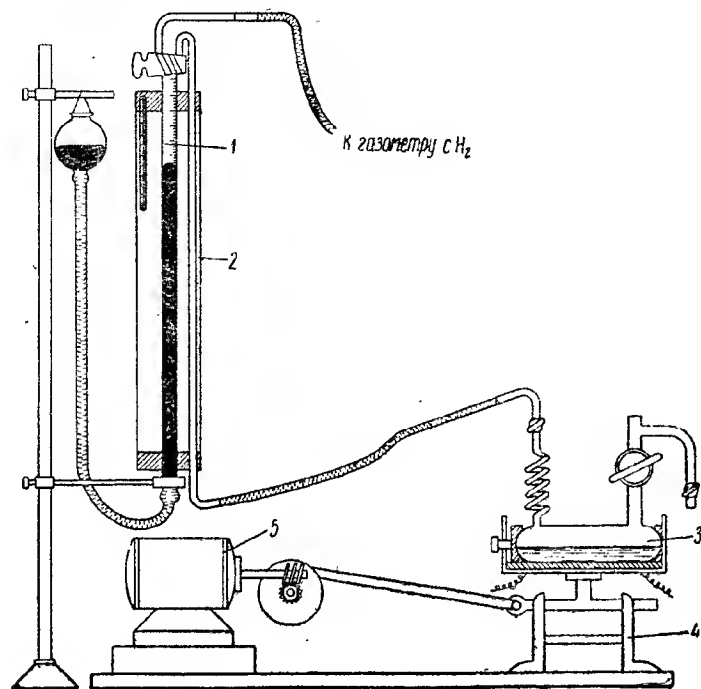


Рис. 34. Установка для каталитического гидрирования.

Целью работы является присоединение водорода к стиролу (или к какому-либо другому непредельному соединению, например, к коричной кислоте, бензальацетону и др.) при комнатной температуре (17—20°) и сравнение поглощенного количества водорода с рассчитанным теоретически и вычерчивание кривой гидрирования.

Методика работы. Объектом гидрирования могут служить стирол, коричная кислота и другие непредельные соединения. До опыта прибор испытывается на герметичность. После этого укрепляют утку в качалке и вносят при помощи маленькой воронки 0,1 г катализатора PtO₂, навеску исследуемого вещества (в бюксе взвешивают на аналитических весах), выливают через воронку в утку и остатки смывают в утку 10—15 мл

спирта или другого подходящего растворителя. Можно брать также навеску при помощи микробюретки.

Затем на открытый конец утки надевают каучуковую трубку, соединенную с бюреткой, и вытесняют из нее воздух током водорода. На это тратится обыкновенно 0,5 л водорода при емкости утки в 50 мл. После этого кран утки закрывают, присоединяют к бюретке с водородом и записывают начальный объем водорода в бюретке (при атмосферном давлении). Моментом начала гидрирования считается включение мотора, приводящего в движение качалку. Затем производится отсчет времени по секундомеру с регистрацией израсходованного водорода по газовой бюретке. Отсчет поглощенного водорода производится через каждую минуту. Давление в бюретке поднимают не более 15—20 см водяного столба. Продолжительность опыта зависит от навески и характера вещества, количества взятого катализатора и температуры опыта. Окончание гидрирования определяется отсутствием изменения уровня в бюретке в течение определенного времени.

Отсчитанный по бюретке объем водорода приводят к нормальным условиям по следующей формуле:

$$V_0 = \frac{(p - h') \cdot 273}{760 (273 + t)} \cdot V, \quad (23)$$

где V_0 — приведенный объем водорода; V — измеренный объем во время опыта; p — барометрическое давление; h' — упругость паров воды при соответствующей температуре (см. приложение 4), в случае воды в качестве напорной жидкости; T — температура в градусах Кельвина. Допустим, что гидрируемым веществом у нас будет стирол. Молярный вес стирола 104,2; следовательно, навеска будет $\frac{m}{104,2}$ моля, значит для реакции требуется $\frac{22,4m}{104,2}$ л водорода, где 22,4 — объем одного моля газа (в литрах). Теоретически рассчитанное количество водорода сопоставляется с израсходованным в опыте.

§ 2. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА *

Целью работы является установление влияния температуры на гидрирование толуола в проточной системе над Ni—Al₂O₃ катализатором при заданном времени контакта и соотношении реагентов. Активность катализатора во время опытов можно считать постоянной.

Приготовление катализатора. Никелевый катализатор, нанесенный на глинозем NiO : Al₂O₃ = 1 : 1, готовится по Н. Д. Зелинскому и В. Комаревскому **: 186 г азотнокислого алюми-

* Работа предложена и проверена В. В. Мазурек.

** Зелинский Н. Д. Избранные труды, т. 2. М.—Л., АН СССР, 1941.

ния $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 73 г азотнокислого никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отдельно растворяются в таком количестве воды, чтобы получились примерно 1 м. растворы, которые нагреваются до кипения раздельно и затем сливаются в колбе на 5 л. Во избежание выбрызгивания раствор смеси солей осаждается 1 м. раствором соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). После нейтрализации и прекращения выделения CO_2 раствор нагревают на водяной бане, чтобы осадок стал более плотным и легче фильтровался. Осадок несколько раз промывают декантацией и, наконец, фильтруют на воронке Бюхнера. Салатнозеленый осадок промывают горячей дистиллированной водой до тех пор, пока не перестанет образовываться синее кольцо при реакции с дифениламином на NO_3^- .

После промывания осадок фильтруется на воронке Бюхнера, помещается в стеклянную или фарфоровую чашку и просушивается в сушильном шкафу при температуре ниже 100° , и формируется в виде цилиндриков диаметром 2—3 мм.

Методика работы. Опыты проводят в обычной установке для гетерогенных процессов проточным методом (рис. 1). В трубку загружают 50 мл катализатора, собирают прибор и проверяют его герметичность, создавая давление водорода. Разогрев печи производят в токе водорода (3 л/час) до температуры $340\text{--}360^\circ$ и в течение двух-трех часов производят восстановление катализатора. Критерием конца восстановления служит прекращение образования воды. По окончании восстановления снижают температуру печи до 160° и доводят скорость тока водорода до 12 л/час, после чего включают подачу толуола из бюретки со скоростью 10 мл/час.

По установлении режима конденсат сливают и начинают проводить опыт. Пропускают толуол в течение часа, после чего конденсат из хорошо охлаждаемого приемника сливают и одновременно отмечают по бюретке объем прошедшего через реактор толуола. Таким путем проводят 4 опыта: при 160, 190, 200 и 250° . После окончания опытов выключают печь и производят охлаждение катализатора в токе водорода. Систему оставляют затем под небольшим давлением водорода.

Анализ конденсата. Полученный конденсат представляет бинарную смесь из метилциклогексана и непрореагировавшего толуола. Процентный состав смеси определяется по показателю преломления при 20° в рефрактометре Аббе. Процентное содержание $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ в смеси производится по формуле Б. В. Иоффе*

$$P_m = \frac{n_1(n - n_2)}{n(n_1 - n_2)} \cdot 100 + K_n(100 - P_m) \cdot P_m = P_m^\circ + \Delta P_m^\circ,$$

где n_1 , n_2 и n — показатели преломления первого и второго компонентов и их смеси соответственно, P_m — содержание первого компонента в процентах по весу, а K_n — характерная для данной пары компонентов константа.

Расчет производится методом последовательных приближений. Сначала вычисляют величину P_m°

$$P_m^\circ = \frac{n_1(n_1 - n_2)}{n(n_1 - n_2)} \cdot 100.$$

Затем находят поправку $\Delta P_m^\circ = K_n(100 - P_m)P_m$ в первом приближении

$$\Delta P_m^\circ = K_n(100 - P_m^\circ) \cdot P_m^\circ.$$

Концентрацию 1-го компонента в смеси в первом приближении получают из формулы

$$P_m' = P_m^\circ + \Delta P_m^\circ.$$

При $K_n < 10^{-3}$ достаточно первого приближения.

Величина K_n мало зависит от температуры и длины волны света. Таким образом, анализ смесей можно производить при любых комнатных температурах с различными источниками света, применяя соответствующие значения показателей преломления n_1 и n_2 .

Пример расчета. Анализируется смесь толуола ($n_D^{20} = 1,4969$) с метилциклогексаном ($n_D^{20} = 1,4231$), имеющая $n_D^{20} = 1,4890$. В данном случае

$$P_m^\circ = \frac{1,4969(1,4890 - 1,4231)}{1,4890(1,4969 - 1,4231)} \cdot 100 = 89,79.$$

Значение расчетной константы для этой системы будет

$$K_n = 1,84 \times 10^{-3}.$$

Следовательно,

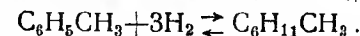
$$\Delta P_m^\circ = 1,84 \cdot 10^{-3} (100 - 89,79) 89,79 = 1,69,$$

отсюда

$$P_m' = P_m^\circ + \Delta P_m^\circ = 89,79 + 1,69 = 91,5.$$

Таким образом, содержание толуола в анализируемой смеси приближенно равно 91,5%.

Расчет равновесия реакции гидрирования толуола. А. В. Фростом* с сотрудниками было изучено равновесие реакции



Ими предложено следующее уравнение:

$$\lg K_p = \frac{10970}{T} - 20,387, \quad (24)$$

* В. Р. Жаркова, А. В. Фрост, „ЖОХ“, 2, вып. 6, 534, 1932.

* Б. В. Иоффе. Руководство по рефрактометрии для химиков. Изд. ЛГУ, 1956, стр. 174—175.

где $K_p = \frac{P_{C_6H_{11}CH_3}}{P_{C_6H_5CH_3} \cdot P_{H_2}^3}$ (p — парциальные давления компонентов реакции). Используя уравнение (24), следует вычислить константу равновесия K_p для температуры 250°. Найдя K_p , можно вычислить процент превращения толуола в метилциклогексан. Учитывая, что толуол с водородом брались для опытов в отношении 1: n , что общее давление в системе — 1 атм, и обозначая количество метилциклогексана в равновесной смеси через x , для числа молей в момент равновесия имеем

Метилциклогексана	x
Толуола	$1 - x$
Водорода	$n - 3x$
<hr/>	
$\Sigma n_i = n + 1 - 3x \text{ молей}$	

После подстановки парциальных давлений компонентов смеси

$$P_{C_6H_{11}CH_3} = \frac{x}{n+1-3x}; P_{C_6H_5CH_3} = \frac{1-x}{n+1-3x}; P_{H_2} = \frac{n-3x}{n+1-3x}$$

в выражение для константы равновесия и выполнения несложных преобразований получаем

$$K_p = \frac{x}{1-x} \left(1 + \frac{1}{n-3x} \right)^3. \quad (24^*)$$

Значения x отыскиваются методом подбора, используя графический метод решения. Величина x — доля моля толуола, превратившегося в метилциклогексан; с этой величиной следует сравнить величину, полученную экспериментально (при 250°). Если p — содержание метилциклогексана в катализате в %, M — молекулярный вес метилциклогексана, а M_1 — молекулярный вес толуола, то экспериментальное значение доли моля толуола, превратившегося в метилциклогексан x_p , будет определяться по формуле

$$x_p = \frac{\frac{p}{M}}{\frac{p}{M} + \frac{100-p}{M_1}} = \frac{pM_1}{100M + p(M_1 - M)}. \quad (25)$$

Сравнение x_p с x , полученным по расчету из уравнения (24), покажем степень приближения к равновесию в условиях опыта. Эти расчеты следует привести в объяснении полученных результатов. Подобно толуолу, можно провести гидрирование бензола и других его гомологов. Для бензола и циклогексана n_D^{20} равны 1,5012 и 1,4263.

§ 3. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА

Процесс дегидрирования в силу обратимости каталитических реакций противоположен реакциям гидрирования. В зависимости от условий опыта между гидрированием и дегидриро-

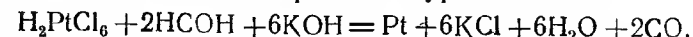
ванием существует динамическое равновесие, смещению которого способствуют различные факторы, в первую очередь температура и давление. Экзотермические реакции гидрирования протекают при сравнительно низких температурах; повышение давления сказывается положительно. Дегидрирование, связанное с поглощением тепла (эндотермическая реакция), ускоряется при более высоких температурах; повышенные давления тормозят процесс.

Для дегидрирования пригодны обычные гидрирующие катализаторы, но восстановленные при более высоких температурах. Никель как дегидрирующий агент мало пригоден, но активность его сильно повышается от примесей окислов Mn, Cr, Ce, Zr, Th, Al или Be. Наиболее активны пары: NiZnO и NiAl₂O₃. Прекрасными дегидрирующими катализаторами являются платина и палладий на носителях (уголь, пемза, BaSO₄, асбест, окись алюминия). Проведение дегидрирования в атмосфере водорода благоприятствует процессу и не снижает скорости реакции, так как при температурах дегидрирования адсорбционный коэффициент водорода мал.

Зелинский с сотрудниками нашли, что при пропускании над дегидрирующими катализаторами смеси циклогексана с цикlopentаном или циклогептаном дегидрируется лишь C₆H₁₂, а пятичленные и семичленные циклы остаются неизменными. Эти исследования позволили применить метод дегидрирования для определения состава различных нефтеносных нефтей, а также для обогащения нефти ароматическими углеводородами.

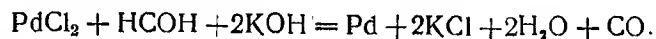
Катализаторы. Катализаторами для реакции дегидрогенизации чаще всего служат палладий или платина на активированном угле или никель, нанесенный на окись алюминия.

Платиновый катализатор готовят по Зелинскому, получая 10-процентную платину на активированном угле. Берут в стаканчик 5,2 г активированного угля и при нагревании на водяной бане пропитывают его раствором 1 г хлорной платины (PtCl₄) в небольшом количестве воды. При растворении в подкисленной соляной кислотой воде хлорная платина дает платнохлористоводородную кислоту (H₂PtCl₆·6H₂O). Смесь охлаждают и добавляют 1,5—1,8 мл 30-процентного раствора формалина. После этого медленно, при охлаждении льдом и тщательном перемешивании, добавляют 2—3 мл 40-процентного раствора КОН. Смесь оставляют стоять на ночь, а затем реакцию заканчивают нагреванием на водяной бане до 50° в течение 15—20 минут. Реакция выражается уравнением



По окончании реакции катализатор промывают водой декантацией до нейтральной реакции промывных вод (по фенолфталеину), после чего сушат в сушильном шкафу при 110° до постоянного веса.

Палладиевый катализатор готовят следующим образом. Берут $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и высушивают его до постоянного веса при $110-120^\circ$. Отвешивают 1 г высушенного хлористого палладия и растворяют в стаканчике в небольшом количестве воды, подкисленной несколькими каплями концентрированной HCl . К раствору прибавляют избыток 30-процентного раствора формалина из расчета 4,5—5 мл на 1 г металлического палладия и прибавляют 4,5 г активированного угля. Когда уголь пропитается раствором, стаканчик помещают в лед и по каплям при перемешивании добавляют 3,0 мл 50-процентного раствора едкого кали (в полтора раза больше, чем по расчету), избегая интенсивного газообразования. Когда вся масса равномерно почернеет и прекратится выделение газа, стаканчик ставят на 5 минут в водяную баню с температурой 50° , а затем оставляют стоять на воздухе около 12 часов. После этого промывают осадок водой до нейтральной реакции сначала декантацией, а окончательно на воронке с отсасыванием и сушат в термостате при $110-120^\circ$ до постоянного веса. Реакция выражается уравнением



Можно применять также и никелевый катализатор для дегидрирования, приготовленный по способу Зелинского (см. стр. 93).

В предлагаемой работе над дегидрирующим катализатором пропускается циклогексан (или любой его гомолог). Реакция ведется при 280, 300, 320 и 350° .

Методика работы. Реакцию дегидрирования ведут на обычной установке для каталитических реакций в трубке диаметром 17—18 мм с 40 мл катализатора (примерно 11 г). Предварительно прибор проверяют на герметичность по манометру.

Температуру печи поднимают до 360° и при слабом токе водорода (1,5—2 л/час) активируют катализатор в течение двух часов, после чего температуру снижают до 280° и направляют скорость подачи циклогексана. После того как режим опыта установится, сливают конденсат из приемника, делают отсчет по бюретке, включают H_2 и приступают к самому опыту. Пропускание циклогексана* продолжается два часа, затем сливают конденсат, прекращают подачу, отмечают уровень жидкости в бюретке и при непрерывающемся токе водорода доводят температуру до 300° . Аналогичным образом проводят опыты при 300, 320 и 350° . По окончании опытов через систему пропускается водород в продолжении часа, после чего выключают обогрев и оставляют систему под давлением водорода.

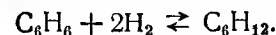
Конденсат отдельно от каждого опыта собирают в приемник, охлаждаемый льдом, а газообразные продукты (водород),

* Около 8—10 мл/час.

пройдя холодильник, поступают в газовую бюретку или небольшой градуированный газометр. Степень дегидрирования определяется по изменению коэффициента рефракции конденсата после его осушки хлористым кальцием.

Методика анализа. Методику анализа можно применить ту же, которая описана в работе по гидрогенизации толуола. Водород, образовавшийся при реакции, определяется по разности объема водорода, замеренного после опыта и поданного из газометра во время опыта.

Расчет равновесия. Жаркова и Фрост вывели уравнение зависимости K_p от температуры для реакции гидрирования бензола в газовой фазе



$$K_p = \frac{9590}{T} - 9,9194T + 0,002285T^2 + 8,565 \pm 0,084. \quad (26)$$

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}{P_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot P_{\text{H}_2}^2}.$$

Приняв в этом случае, что в соответствии с уравнением химической реакции при дегидрировании x молей циклогексана образуется x молей бензола и $3x$ молей водорода, определяем, что в равновесной смеси должно содержаться

Циклогексана	1 — x
Бензола	x
Водорода	3 — x
<hr/>	
$\Sigma n_i = 1 + 3x$ молей	

Отсюда парциальные давления компонентов смеси

$$P_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = \frac{(1-x)}{(1+3x)} \cdot p; \quad P_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{x}{(1+3x)} \cdot p; \quad P_{\text{H}_2} = \frac{3x}{(1+3x)} \cdot p,$$

а константа равновесия

$$K_p = \frac{(1-x)(1+3x)^3}{27p^3x^4}, \quad (27)$$

при $p = 1$

$$K_p = \frac{(1-x)(1+3x)^3}{27x^4}. \quad (28)$$

Уравнение (28) является уравнением четвертой степени, а поэтому может быть рекомендован особый способ решения, например, метод подбора.

Метод подбора. Придаем определенное значение для x в интервале от 0 до 1 и определяем соответствующие значения для $\lg K_p$

$$\lg K_p = \frac{\lg(1-x)(1+3x)^3}{27x^4}, \quad (29)$$

при этом получается два ряда значений x и $\lg K_p$, (табл. 7).

Таблица 9

Численные значения $\lg K_p$, рассчитанные по уравнению (49), при x от 0,01 до 0,93

x	$\lg K_p$	x	$\lg K_p$	x	$\lg K_p$	x	$\lg K_p$	x	$\lg K_p$
0,01	6,600	0,10	2,864	0,35	1,140	0,85	-0,322	0,995	-1,922
0,02	5,444	0,11	2,734	0,40	0,967	0,90	-0,489	0,998	-2,323
0,03	4,759	0,12	2,597	0,50	0,660	0,93	-0,725	—	—
0,04	4,260	0,15	2,273	0,55	0,530	0,97	-1,125	—	—
0,05	3,932	0,20	1,880	0,70	0,138	0,98	-1,309	—	—
0,07	3,405	0,30	1,343	0,80	-0,148	0,99	-1,617	—	—

Пользуясь данными табл. 9, строим кривую зависимости $\lg K_p$ от x (рис. 35). На том же графике, по данным Жарковой и Фроста, полученным из уравнения (26)

Температура, °C	200	250	300	350	400
$\lg K_p$	3,37	1,13	-0,75	-2,34	-3,70

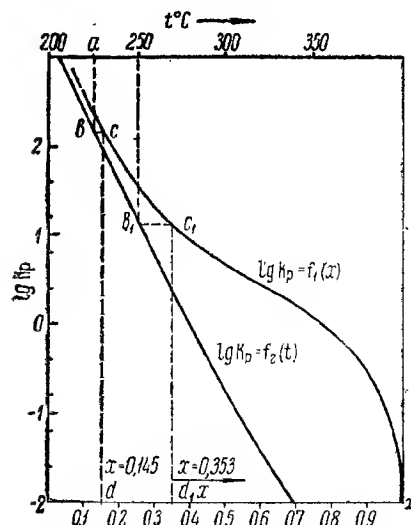


Рис. 35. Номограмма для графического решения уравнения (5).

Поступая точно таким же образом, можно определить численные значения x при различных температурах (табл. 10).

Пользуясь этими же данными, легко рассчитать равновесный состав газовой смеси при различных температурах и атмо-

Таблица 10

Степень диссоциации (100 x) циклогексана

Температура, °C	x	100 x	Температура, °C	x	100 x
225	0,145	14,5	300	0,935	93,5
250	0,355	35,5	325	0,990	99,0
275	0,700	70,0	350	0,998	99,8

сферном давлении. Например, для температуры 275° $x = 0,70$. Следовательно, в указанной смеси содержится циклогексана

$$\frac{1-x}{1+3x} \cdot 100 = \frac{1-0,7}{1+3 \cdot 0,7} \cdot 100 = 9,7\%,$$

бензола

$$\frac{x}{1+3x} \cdot 100 = \frac{0,7}{1+3 \cdot 0,7} \cdot 100 = 22,6\%,$$

водорода

$$\frac{3x}{1+3x} \cdot 100 = \frac{3 \cdot 0,7}{1+3 \cdot 0,7} \cdot 100 = 67,7\%.$$

В случае условий, соблюдаемых в опыте, когда реакция дегидрирования ведется в слабом токе водорода, а, следовательно, кроме водорода, получаемого по стехиометрическому уравнению реакции дегидрирования циклогексана, имеется некоторое количество избыточного водорода, условия не будут соответствовать стехиометрическим значениям для компонентов и расчет несколько меняется.

Пусть взят 1 моль циклогексана, и n молей водорода в исходной смеси; тогда в равновесной смеси должно быть

Циклогексана	1 - x
Бензола	x
Водорода	$n + 3x$

$$\Sigma n_i = n + 1 + 3x \text{ молей}$$

В соответствии с этим парциальные давления компонентов равновесной смеси при $p = 1$ будут

$$p_{C_6H_{12}} = \frac{1-x}{n+1+3x}; \quad p_{C_6H_6} = \frac{x}{n+1+3x}; \quad p_{H_2} = \frac{n+3x}{n+1+3x};$$

откуда

$$K_p = \frac{(1-x)}{x} \left(1 + \frac{1}{n+3x} \right)^3. \quad (30)$$

Предположим, что в опыте дегидрирования циклогексана пропускалось через реактор 7,0 *мл* циклогексана в 1 час, что составляет

$$\frac{7,0 \cdot 0,779}{84,16} = 0,065 \text{ моля}$$

(для циклогексана $d_4^{20} = 0,779$ и $M = 84,16$). Установлено, что за 1 час водорода собрано 2,5 *л* при температуре 21°. Объем 1 моля водорода при 21° равен 24,1 *л*. Тогда

$$2,5 \text{ л} : 24,1 \text{ л} = 0,104 \text{ моля.}$$

Как было нами принято, на 1 *моль* бензола приходится *n* *молей* водорода. Отношение циклогексана к водороду будет равно 1:*n* или в нашем случае 0,065:0,104. Если за единицу принять 0,065, то $n = 1,6$ моля.

Подставляя это значение $n = 1,6$ в уравнение (30), можно найти величину *x* таким же методом подбора, какой был описан для стехиометрических значений реакции. Каждый раз надо вычерчивать соответствующие кривые. Значения для K_p берутся из уравнения (26).

По полученным величинам для *x* можно подсчитать весовой процент компонентов равновесной смеси и сравнить с тем значением состава смеси, которое было получено в опыте по анализу. Число молей бензола и циклогексана связаны зависимостью $\frac{1-x}{x}$, поэтому процентное содержание легко рассчитать, умножив молярные концентрации на молярный вес, т. е. $(1-x)M$ бензола и xM циклогексана. Процент циклогексана находится по формуле

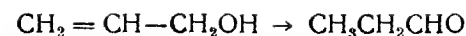
$$C_6H_{12} = \frac{x \cdot M_{C_6H_{12}} \cdot 100}{(1-x) \cdot M_{C_6H_6} + x \cdot M_{C_6H_{12}}} \%$$

Этим можно установить, насколько данные опыта удалены от положения равновесия. Кроме описанного выше метода подбора для расчета корней уравнения удобен метод последовательного приближения (способ Ньютона).

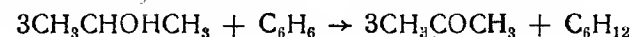
§ 4. РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ВОДОРОДА (дегидрогидрирование)

Реакции каталитического диспропорционирования водорода можно разделить на три группы. В первой группе реакций перераспределение водорода совершается внутри одной молекулы органического вещества между двумя его различными функциональными группами (внутримолекулярное дегидрогидрирование).

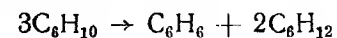
Например



Во второй группе донором и акцептором водорода служат молекулы двух веществ различной химической природы (межмолекулярное или сопряженное дегидрогидрирование)



В третьей группе перераспределение водорода совершается между несколькими молекулами одного и того же вещества (необратимый катализ)



В настоящей работе исследуется сопряженное гидрирование ароматического ядра толуола водородом этилового спирта.

Приготовление катализатора. Никелевый катализатор готовится следующим образом: берется отдельно 104 г формата никеля и 7,5 г растворимого крахмала. Крахмал растворяется в небольшом количестве дистиллированной воды (40—50 *мл*), и в него всыпается формат никеля. Смесь при непрерывном перемешивании выпаривается на водяной бане до маэобразного осадка, который протирается через фарфоровое сито с отверстиями в 5 *мм*. Катализатор разрезается на кусочки 3—5 *мм* длины и сушится сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 100—105°. В качестве катализатора применяется также никель, нанесенный на окись алюминия по Зелинскому (стр. 93).

Методика работы. Опыт проводится в обычной каталитической установке (см. рис. 1) для проведения реакции проточным методом. В начале работы в реактор загружается 50 *мл* никелевого форматного катализатора, установку проверяют на герметичность. Восстановление катализатора водородом ведут при температуре 230—240°, избегая перегревов. После восстановления катализатора прекращают ток водорода и начинают проводить опыт со смесью толуола с этиловым спиртом в молярных соотношениях спирт:толуол = 3:1 (см. примечание).

Опыты ведутся при температуре 215—220°. Смесь толуола со спиртом пропускается со скоростью 16 *мл/час*. Продукты реакции собираются в змеевиковых ловушках, охлаждаемых льдом.

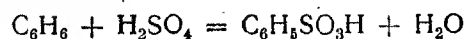
Полученный от разных опытов конденсат собирается отдельно и анализируется. Газообразные продукты реакции, пройдя холодильник и промывные склянки с бисульфитом натрия, для поглощения альдегида, поступают в газометр.

Анализ конденсата. Конденсат представляет собой смесь из не вошедших в реакцию толуола и этилового спирта и об-

разовавшихся продуктов реакции метилциклогексана и ацетальдегида. Конденсат высаливают сначала насыщенным раствором поваренной соли, затем верхний слой обрабатывают раствором бисульфита натрия для удаления альдегида и, наконец, промывают водой для полного удаления спирта.

После этого конденсат сушится над хлористым кальцием и перегоняется над металлическим натрием. Очищенный таким образом конденсат состоит из смеси метилциклогексана и неизмененного толуола, содержание которых определяется по показателю преломления методом, описанным ранее (см. стр. 94).

Содержание метилциклогексана в смеси с толуолом можно также определить поглощением последнего методом сульфирования. Метод основан на способности ароматических углеводородов реагировать с серной кислотой по уравнению



Для поглощения образовавшейся воды применяют крепкую серную кислоту с добавкой олеума или фосфорного ангидрида. Образовавшиеся в результате сульфирования конденсата сульфокислоты растворимы в серной кислоте, вследствие чего происходит изменение объема серной кислоты, это и дает возможность судить о содержании в смеси ароматических углеводородов.

В качестве сульфлирующего средства применяют смесь 40 г фосфорного ангидрида и 100 мл концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84). Определение ведется в приборе-сульфаторе (рис. 36). Нижняя расширенная часть этого прибора заполняется серной кислотой, средняя часть представляет собою бюретку на 5 мл и заполняется исследуемым веществом, она отградуирована на 0,05 мл, верхняя расширенная часть служит для перемешивания при энергичном встряхивании. Отсчеты производят после 30-минутного стояния.

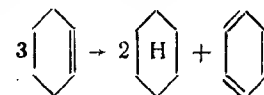
Рис. 36. Сульфатор.

Примечание. Вместо этилового спирта реакцию можно проводить с изопропиловым спиртом. В этом случае в конденсате могут быть найдены также гидрированные продукты конденсации ацетона — метилизобутил- и диизобутилкетоны, которые отделяют перегонкой.

§ 5. РЕАКЦИИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА МЕЖДУ НЕСКОЛЬКИМИ МОЛЕКУЛАМИ ОДНОГО И ТОГО ЖЕ ВЕЩЕСТВА

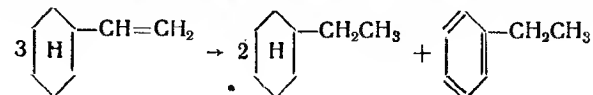
(необратимый катализ Н. Д. Зелинского)

В реакциях, объединенных Н. Д. Зелинским общим названием *необратимый катализ*, перераспределение водорода совершается между несколькими молекулами одного и того же вещества. Реакции эти в основном изучены для не сполна гидрируемых шестичленных циклических соединений. Перераспределение водорода протекает так, что часть молекул исходного соединения дегидрируется, а выделившийся водород гидрирует остальную часть исходных непредельных молекул. Протекает эта реакция над палладиевым, платиновым и никелевым катализатором при сравнительно низких температурах (100—200°). Например, превращение циклогексена протекает по следующей схеме:



Необратимое контактное превращение способны претерпевать не только шестичленные циклические непредельные углеводороды, двойная связь которых находится в цикле, но также и углеводороды с непредельной связью в боковой цепи. При этом различное положение двойной связи — в шестичленном кольце или вне его — не влияет на результат необратимого катализа непредельных циклических углеводородов и на легкость, с которой протекает этот процесс.

Было установлено, что уже при однократном пропускании над платинированным углем при 200—204° в слабом токе углекислоты моноциклические шестичленные углеводороды, в боковой цепи которых находятся двойные или тройные связи, легко и полностью претерпевают необратимые превращения с образованием смесей углеводородов ряда бензола и циклогексана с соответствующими насыщенными боковыми цепями



Цель работы — изучить необратимый катализ на примере циклогексена при пропускании его над платиновым катализатором при 200—205°.

Методика работы. Исходный циклогексен получают из циклогексанола дегидратацией его безводной щавелевой кислотой. В колбу Вюрца с елочным дефлегматором емкостью в 300 мл помещают 100 г циклогексанола и 50 г безводной кристал-

лнческой щавелевой кислоты. Колбу присоединяют к холодильнику и приемнику, погруженному в баню со льдом. Реакционную смесь нагревают на масляной бане до 130—140° (термометр в масле) и проводят перегонку почти досуха. К концу перегонки температуру бани можно повысить до 150°. Приемник в течение всей перегонки охлаждают.

Полученный дистиллат насыщают солью, после чего циклогексен отделяют от водного слоя. Его сушат хлористым кальцием и подвергают перегонке на колонке. При перегонке собирают фракцию с т. кип. 80—82°. Может оказаться, что необходимо ниже- и вышекипящие погоны подвергать перегонке еще один или два раза.

Выход циклогексена 65—70 г.

Катализатором в реакции необратимого катализа служит платина, нанесенная на уголь, приготовленная по методу, описанному на стр. 97.

Реакцию проводят на обычной установке (рис. 1). В трубку помещают около 40 мл (11 г) катализатора и проверяют установку на герметичность. Перед работой катализатор активируют, нагревая в течение двух часов в токе водорода при температуре 360°.

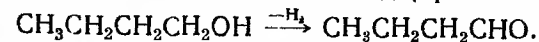
После активации катализатора температуру снижают до 200—205°, прекращают приток водорода в реактор и начинают подавать циклогексен из бюретки в реактор, установив при этом нужную скорость подачи 6 мл/час и температуру. По установлении режима выливают конденсат из приемника, делают отсчет по бюретке и приступают к самому опыту. Пропускание циклогексена продолжается два часа, после чего прекращают подачу, отмечают объем пропущенного циклогексена по бюретке, сливают конденсат и выключают печь. Во время охлаждения печи через катализатор все время пропускают медленный ток водорода. Конденсат собирают в охлаждаемый приемник.

Анализ конденсата. Путем обработки конденсата бромной водой в отдельной пробе необходимо установить, остался ли в нем непрореагировавший циклогексен. Обычно при достаточно активном катализаторе циклогексен отсутствует. Конденсат представляет собой бинарную смесь бензола и циклогексана, состав которой определяется по показателю преломления (см. стр. 94).

§ 6. ПОЛУЧЕНИЕ Н-МАСЛЯНОГО АЛЬДЕГИДА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ Н-БУТИЛОВОГО СПИРТА

Дегидрирование спиртов легко протекает над различными катализаторами, из которых особый интерес представляют мед-

В предлагаемой работе над латунным катализатором при температуре 550—600° пропускается н-бутиловый спирт для превращения его в н-масляный альдегид (примечание).



Методика работы. Реакция проводится в обычной каталитической установке, но реактором служит медная охлаждаемая с концов трубка, помещенная в вертикально поставленную трубчатую печь. Длина реактора около 600 мм, диаметр примерно 40 мм. К нижнему концу трубки припаяна более узкая трубка диаметром в 10 мм. Катализатором служат измельченные латунные стружки (240 г) слоем в 35 см. Для поддержания катализатора в реактор снизу вставляется слой медной сетки. Контроль температуры производится при помощи термпары, которая помещена в медный карман, опущенный в середину катализатора.

До опыта через катализатор пропускают водород для вытеснения воздуха (около 6 л в час), потом включают обогрев печи и, не прекращая тока водорода в течение 1,5—2 часов, нагревают печь до 500° для активации катализатора. Затем, подняв температуру печи до 550°, начинают подачу н-бутилового спирта из бюретки со скоростью 100—120 мл в час. Продукты реакции конденсируются в змеевиковых ловушках, охлаждаемых льдом и льдом с солью. Газ, получающийся при опыте, выводится в тягу. Газ состоит из водорода (85%) с примесью углеводородов (примерно 10%) и окиси углерода (около 2%).

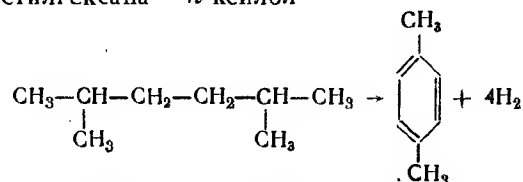
Для выделения чистого масляного альдегида конденсат подвергают разгонке на елочной ректификационной колонке. Отдельно собирают фракцию, кипящую ниже 74°, которая представляет собой азеотропную смесь воды и масляного альдегида. Вторая фракция собирается от 74 до 78°. Более высококипящая третья фракция состоит в основном из непрореагировавшего спирта с небольшой примесью масляной кислоты. Спирт отгоняется и вновь пускается в реакцию. Азеотропная смесь из первой фракции содержит два слоя: альдегид с 6% воды и воду (приложение 8). Их разделяют в делительной воронке. Альдегидные фракции сливаются, сушатся хлористым кальцием и перегоняются. Выход 60—65%, считая на исходный спирт. Т. кип. чистого продукта 75,7°; $d_4^{20} = 0,8170$; $n_D^{20} = 1,3843$. Т. пл. семикарбазона 77°.

Примечание. Описанным способом можно получать различные альдегиды из других первичных спиртов. Изомасляный альдегид получается при 550—600°, он имеет следующие константы: т. кип. 64°; $d_4^{20} = 0,7938$; $n_D^{20} = 1,3730$. Выход 70% при расчете на исходный спирт. Изовалериановый альдегид: температура получения 530—570°. Т. кип. чистого альдегида 92,5°; $n_D^{20} = 1,3902$; $d_4^{20} = 1,7845$. Выход 70% на исходный спирт.

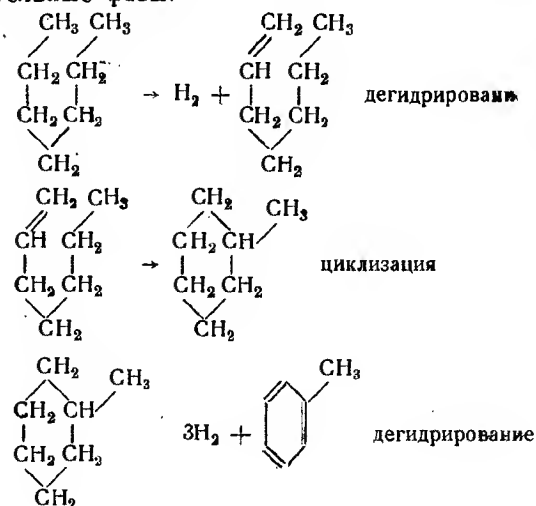
§ 7. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВ (дегидроциклизация)

Впервые превращение парафиновых углеводородов в ароматические было осуществлено русскими химиками. В 1935 г. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская осуществили эту реакцию над хромовым катализатором при 450°. Почти одновременно провели аналогичную реакцию Б. Л. Казанский и А. Ф. Платэ над платиновым катализатором при 300°, а также В. И. Каржев, М. П. Северьянова и А. Н. Сизова над катализатором, состоящим из окиси хрома, окиси меди и фосфорной кислоты при температуре около 500°.

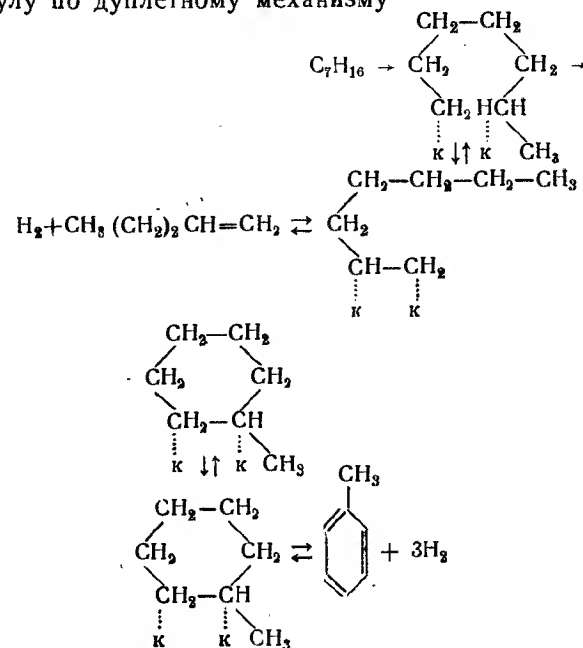
Из *n*-гептана при этой реакции образовался толуол
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 4\text{H}_2$
 из 2,5-диметилгексана — *n*-ксилол



Механизм реакции ароматизации парафиновых углеводородов протекает весьма сложно и не может считаться окончательно установленным. Считают, что молекулы алифатических углеводородов в паровой фазе изогнуты в пространстве так, что отщепление двух атомов водорода образует гексаметиленовый углеводород, который затем дегидрируется. Таким образом, весь процесс можно представить себе протекающим в три последовательные фазы:



В этой схеме не учитывается катализатор, а кроме того в продуктах реакции отсутствуют нафтены. В настоящее время считают более совершенной другую схему, согласно которой два активных центра на поверхности катализатора адсорбируют молекулу по дуплетному механизму



Как видно из схемы, вследствие отрыва одного атома Н от CH_3 группы получается полугидрированное состояние, что облегчает стягивание атомов 1 и 6 на находящиеся рядом активные центры и тем самым циклизацию.

Реакции каталитической ароматизации имеют большое значение в современных методах переработки нефти. Они лежат в основе получения толуола и ароматизованных бензинов. Катализаторы, благоприятствующие реакциям циклизации парафинов, относятся к различным группам периодической системы, как, например, хром, молибден (VI группа периодической системы элементов), ванадий (V группа), титан, цирконий (IV группа). Все эти окислы одновременно являются и катализаторами для реакции дегидрогенизации. Для дегидроциклизации среди них лучшими являются катализаторы из аморфной окиси хрома, нанесенной на окись алюминия с добавками различных активаторов (окислов металлов) и иногда небольших количеств щелочей. Готовые катализаторы обычно активируют прокаливанием в струе водорода при температуре 500—525°.

Очень активные и долго работающие катализаторы полу-

чают пропитыванием безводной окиси алюминия хромовым ангидридом с последующей обработкой растворами малых количеств некоторых других элементов, обычно взятых в виде солей, легко растворимых в воде. Эти активирующие добавки затем переходят в окислы при дальнейшей термической обработке катализатора.

Получение хромалюминиевого катализатора*. Катализатор готовится следующим образом: 100 г γ-окиси алюминия, полученной прокаливанием гидроокиси алюминия при 650°, пропитываются 42 мл воды, содержащей 21 г CrO₃. Для того чтобы раствор был полностью адсорбирован носителем, надо в отдельной пробе насыпать в мерный цилиндр 10 мл окиси алюминия и проследить за тем, каким количеством воды она будет полностью смочена, это количество воды и взять для дальнейшего растворения в ней хромовой кислоты. Полученная смесь высушивается в сушильном шкафу при температуре не выше 150°. Просушенный катализатор прибавляется к раствору, взятому в объеме, достаточном для его смачивания, и содержащему такое количество нитрата калия, чтобы на катализаторе получилось молярное соотношение K:Cr = 0,14. После этого катализатор высушивается при 150°, измельчается в зерна, отсеивается от пыли и загружается в каталитическую трубку, где активируется в течение двух часов водородом при 490—500°.

Дегидроциклизация н-гептана.** Прибором для дегидроциклизации парафиновых углеводородов является обычная установка для проведения каталитических реакций в гетерогенной фазе (рис. 1). В трубку помещают 50 мл катализатора, в верхней части над катализатором помещают слой стеклянных бус (20—15 см длины) или слой битого стекла для более равномерного испарения и подогрева паров углеводорода. Подачу н-гептана в печь начинают с момента, когда температура достигнет 527—530°. Опыт проводят в течение двух часов при подаче 0,3 мл н-гептана на 1 мл катализатора в час.

Регенерация катализатора. По окончании опыта необходимо продуть реакционную трубку углекислотой или азотом, после чего при температуре опыта пропускать воздух со скоростью 3—5 л/час. Необходимо следить при этом, чтобы температура не поднималась выше 530°. В противном случае надо немедленно выключить печь и прекратить доступ воздуха, возобновляя процесс продувки лишь по остывании катализатора до 520—525°. После выжигания основной массы кокса резких подъемов температуры наблюдаться не будет, и температуру можно поднять до 550—560°, продувая воздух со скоростью до

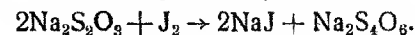
15 л/час в течение двух часов. Как правило, нагрев и остывание катализатора надо производить в токе воздуха. По окончании регенерации реакционную трубку остужают и продувают азотом. При подготовке катализатора к новому циклу работы необходимо выдержать его в токе водорода при 500° в течение двух часов для активации катализатора.

Анализ продуктов реакции. Количество образовавшегося газа замеряется в газометре. В жидком конденсате определяется содержание непредельных углеводородов методом иодных чисел. Содержание ароматики можно определить по разности между количеством углеводородов, растворяющихся в 98-процентной H₂SO₄ (см. стр. 104), и количеством найденных непредельных.

Определение иодного числа, по Маргошесу.* Исследуемый конденсат набирают на взвешенную на аналитических весах ампулку. Перед наполнением шарик ампулки короткое время держат над пламенем бунзеновской горелки для вытеснения воздуха. Затем оттянутый капилляр ампулки погружают в стаканчик или пробирку с исследуемой фракцией. После того как жидкость, вследствие образовавшегося в ампулке разрежения, втянулась в нее до $\frac{1}{2} \div \frac{1}{3}$ объема, капиллярный конец ампулки запаивают и снова ее взвешивают. Разница между вторым и первым взвешиванием дает вес исследуемого конденсата.

Ампулку с веществом вносят в эрленмейеровскую колбу на 400 мл, в которую заранее наливают 15 мл этилового спирта — ректификата. Закрыв колбу притертой пробкой, осторожным встряхиванием разбивают ампулку. Затем к содержимому колбы приливают 25 или 50 мл 0,2 н. раствора иода и 200 мл дистиллированной воды (избыток иода должен составлять 85—90% теоретического; воду прибавляют для образования тонкой эмульсии между иодом и анализируемым веществом).

После этого смесь тщательно взбалтывают в течение 1 минуты и оставляют стоять на 5 минут. Затем непрореагировавший иод оттитровывают гипосульфитом натрия, пользуясь крахмалом в качестве индикатора



Параллельно ставят пустой опыт (без навески). Иодное число находят по формуле

$$\text{и. ч.} = \frac{100 \cdot a \cdot 0,0127}{g},$$

где a — число миллилитров 0,1 н. раствора гипосульфита, израсходованного на раствор иода, вступившего в реакцию;

* R. C. Archibald, B. S. Greensfelder. „J. Eng. Chem.“, 37, 356, 1945.

** Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер, М. В. Кобыльская. „ЖОХ“, VII, 169, 1937.

* В. Н. Исагулянц, Г. М. Егорова. Химия нефти, руководство к лабораторным занятиям. Гостопиздат, 1949, стр. 228.

g — навеска вещества; 0,0127 г — количество иода, эквивалентного 1 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

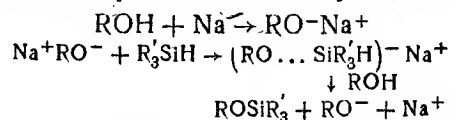
Иодное число вычисляют на основании двух-трех сходящихся определений. Процент непредельного углеводорода рассчитывается по формуле

$$\% \text{C}_n\text{H}_{2n} = \frac{\text{и. ч. } M}{254},$$

где M — молекулярный вес непредельного углеводорода; 254 — молекулярный вес иода.

§ 8. КИНЕТИКА ДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ТРИАЛКИЛСИЛАНОВ СО СПИРТАМИ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ ЩЕЛОЧИ

Триалкилсиланы способны подвергаться дегидроконденсации со спиртами при каталитическом действии щелочи, сопровождающейся выделением водорода. Происходящая при этом реакция может быть представлена следующим образом:*



т. е. процесс является бимолекулярным нуклеофильным замещением (S_N , по Ингольд-Хьюз) и катализируется щелочным

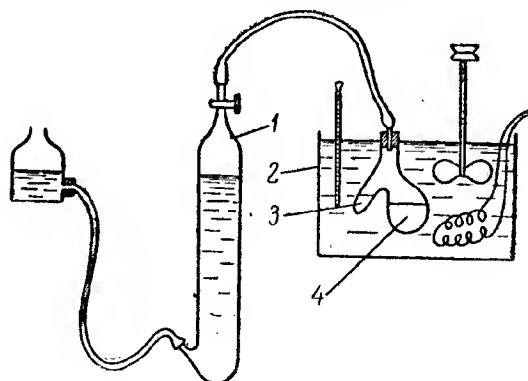


Рис. 37. Установка для исследования кинетики дегидроконденсации триалкилсиланов со спиртами при каталитическом действии щелочи.

алкоголятом (инициатор цепи). Переносчиком цепи является алкоксианион (RO^-). При температурах порядка 40—70° реакция идет со скоростью, удобной для исследования кинетики

* Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов, М. Г. Воронков, „ЖОХ“, 24, 1178, 1954.

реакции по количеству выделяющегося водорода. Такое исследование может быть проведено в приборе, изображенном на рис. 37, состоящем из колбочки с боковым отростком, соединенной толстостенной каучуковой трубкой с цилиндрическим газометром или газовой бюреткой.

Методика работы. Опыт проводится следующим образом: в боковой отросток 3 колбочки 4 берется навеска триалкилсилана, определяемая емкостью газометра 1, который служит для собирания выделяющегося при реакции водорода, а в основную часть колбочки заливается 10 мл 1 н. спиртового раствора KOH . Колбочка помещается в термостат 2 и присоединяется каучуковой трубкой к газометру; через 10—15 минут (время, за которое принимает температуру термостата) навеску триалкилсилана из бокового отростка переводят в основную часть колбочки, причем содержимое колбочки взбалтывают для лучшего смешения обеих жидкостей. Тотчас же производится отсчет количества газа в газометре, который повторяется через каждые 10 минут в течение одного-двух часов.

Исследуется кинетика дегидроконденсации трех триалкилсиланов: триэтил-, трипропил-, трибутилсилана при двух температурах. На основании полученных данных в прямоугольных координатах строится зависимость количества выделившегося водорода от времени реакции и скорости реакции от времени реакции, а на основании данных, полученных для двух температур, вычисляют кажущуюся энергию активации по формуле

$$E = \frac{2,3R \cdot \lg \frac{K_1}{K_2} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2},$$

где R — газовая постоянная; T_1 и T_2 — абсолютные температуры двух опытов; K_1 и K_2 — константы скорости реакции. В приведенной выше формуле константы скорости реакции могут быть заменены объемами водорода, выделившегося за одинаковый промежуток времени. Вычислив экстраполяцией объем водорода V_∞ , выделяющийся при бесконечно большом времени реакции, сравнивают его с вычисленным по уравнению реакции. Проверить справедливость уравнения

$$K_1 \tau = 2,3 \log \frac{V_\infty}{V_\infty - V},$$

где K — константа скорости 1-го порядка; τ — время; V — объем газа, выделившегося за время τ .

Так как основной целью данной работы является выяснение влияния природы алкила на скорость дегидроконденсации триалкилсиланов со спиртом при каталитическом действии щелочи, то для обеспечения удобства сравнения экспериментальных данных реакции проводят в следующих условиях:

1) молярная концентрация триалкилсиланов должна быть приблизительно одинаковой;

2) одна из двух исследуемых температур (50°) должна быть одинаковой для всех триалкилсиланов, другая исследуемая температура берется на 15 или 20° ниже или выше, в зависимости от реакционной способности соответствующего триалкилсилана.

Синтез исходных препаратов. Необходимые для работы триалкилсиланы могут быть получены магнием-органическим синтезом, по Краусу и Нельсону. Для этого в полуторалитровую круглодонную колбу, которая снабжена мешалкой, работающей от швейного мотора, капельной воронкой и обратным холодильником, соединенным со склянкой Тищенко с концентрированной H_2SO_4 , помещается 1,5 г атома магния, активированного несколькими кристалликами иода. В охлаждаемую льдом колбу приливается 150 мл абсолютного эфира и при постоянном прикапывании из капельной воронки и энергичном перемешивании раствора (1,5 моля хлористого или бромистого айкала в 225 мл абсолютного эфира) получается реактив Гриньяра. Затем 58,5 г кремнехлороформа, растворенного в 150 мл абсолютного эфира, осторожно приливается из капельной воронки при перемешивании к полученному ранее реактиву Гриньяра. Полученной реакционной смеси дают стоять при комнатной температуре несколько часов и затем кипятят с обратным холодильником в течение 18—20 часов.

Избыток $RMgBr$ в охлажденной до комнатной температуры реакционной смеси разлагают 10-процентным раствором HCl , отделяют образовавшийся эфирный слой, водный слой экстрагируют 150 мл эфира. Соединения эфирные вытяжки сушат гранулированным прокаленным хлористым кальцием и после отгонки эфира-перегоняют на ректификационной колонке, собирая фракцию, кипящую в пределах 3°. Для получения более чистых продуктов производят повторную перегонку над металлическим натрием.

Константы простейших триалкилсиланов даны в табл. 10.

Таблица 10

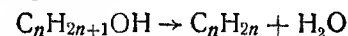
Физико-химические константы некоторых триалкилсиланов

Триалкилсилан	Температура кипения, °C	Давление, мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Si, %
Триэтилсилан	107,7	760	0,7309	1,4121	24,1
Три-и-пропилсилан . . .	173,2	760	0,7580	1,4272	17,7
Три-и-бутилсилан	88—89	5	0,7795	1,4380	14,0

Получение кремнехлороформа, исходя из ферросилиция и хлористого водорода, производят по приведенному в монографии К. А. Андрианова описанию, заимствованному из работы Унтмора и сотрудников. В тугоплавкую стеклянную, кварцевую или фарфоровую трубку, содержащую зеренный кремний или ферросилиций в течение суток, пропускают при нагревании до 300° осушенный азот или углекислоту, затем поднимают температуру до 350° и начинают пропускать сухой хлористый водород со скоростью 0,6—0,85 моль/час. После начала образования конденсата в приемнике, охлаждаемом смесью твердой углекислоты с ацетоном, регулируют нагрев электропечи и скорость подачи хлористого водорода таким образом, чтобы температура в трубке была 290°—300°. Отклонение от указанной температуры приводит к понижению выхода трихлорсилана за счет образования побочных продуктов — четыреххлористого кремния, дихлорсилана и гексахлордисиана. Через определенное число часов работы ток хлористого водорода выключается и установка продувается азотом или углекислотой в течение нескольких минут, после чего приемник с конденсатом, которого за шесть часов получают 137 г, отсоединяют от установки. Конденсат перегоняют с дефлегматором или на колонке. Фракция 31,5—32° при 729 мм рт. ст. представляет чистый кремнехлороформ.

§ 9. РЕАКЦИЯ ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ

Различные спирты при высоких температурах (350—450°) каталитически отщепляют воду, количественно превращаясь в олефины по общей реакции

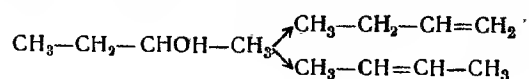


В качестве дегидратирующих катализаторов чаще всего применяют активную окись алюминия, окись тория, каолин, глину, боксит и фосфорную кислоту на твердом носителе. В условиях гомогенного катализа дегидратация спиртов легко осуществляется на таких катализаторах, как серная кислота, фосфорная кислота и др., при более низких температурах. В случае получения олефинов из третичных и некоторых вторичных спиртов хорошим дегидратирующим агентом является также кристаллик иода.

Из спиртов над Al_2O_3 (при 250—275°) могут получаться и простые эфиры, но практически они образуются только при дегидратации метанола и этанола, все же другие первичные спирты, начиная с пропилового, уже при сравнительно низких температурах способны легко превращаться лишь в олефины. Высшие первичные спирты, начиная с амилового, разлагаются над Al_2O_3 с образованием смеси различных изомерных олефинов, (вследствие миграции двойной связи по цепи внутри молеку-

лы), но с тем же числом углеродных атомов, как и в исходном спирте.

Вторичные спирты могут образовывать два изомерных олефина



Во многих случаях реакция протекает значительно сложнее из-за вторичных изомеризаций.

Наиболее легко подвергаются дегидратации третичные спирты. Среди олефиновых углеводородов, имеющих большое техническое значение, одним из наиболее важных является изобутилен. Изобутилен применяется в производстве синтетического каучука, для алкилирования в углеводороды с высоким октановым числом, для полимеризации в оппанол (вистанекс).

Главным источником получения изобутилена в настоящее время являются буган-бутиленовая и изобутан-изобутиленовая фракции, образующиеся в качестве побочных продуктов перегонки и крекинга нефти.

Наиболее удобным лабораторным методом получения изобутилена является дегидратация спиртов изобутилового или третично-бутилового. В лабораторной практике применяется чаще более доступный первичный изобутиловый спирт. В качестве катализатора служит окись алюминия (Al_2O_3), активированная при $400-450^\circ$ (получение катализатора см. на стр. 59).

Получение изобутилена из первичного изобутилового спирта. Получение изобутилена из изобутилового спирта проводят в обычной каталитической установке для реакций проточным методом. Реакционную трубку заполняют 150 мл активной окиси алюминия. Прибор проверяют на герметичность; устанавливают температуру в 350° . Спирт пропускается при этой температуре со скоростью 120 мл/час. Газ по мере образования собирают над водой в газометрах. Для ожижения изобутилен пропускают через стеклянную спираль, охлаждаемую смесью льда с солью, а затем для полной конденсации — через ловушку, охлаждаемую твердой углекислотой со спиртом. Полученный этим способом изобутилен содержит некоторое количество н-бутиленов, так как дегидратация спиртов над окисью алюминия сопровождается изомеризацией. Изобутилен может быть очищен перегонкой при низкой температуре.

Получение изобутилена из триметилкарбинола. В реакционную колбу загружают 50 г кристаллической щавелевой кислоты, предварительно высушенной в термостате при $100-105^\circ$. Колбу с кислотой нагревают на водяной бане до $50-60^\circ$ и медленно, по каплям, в нее приливают 100 г триметилкарбинола. Температуру бани постепенно доводят до 100° .

Выход изобутилена количественный; чистота изобутилена 99—100%.

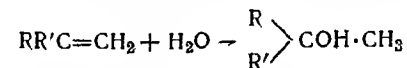
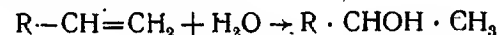
Очистка и анализ изобутилена. Изобутилен, полученный из первичного изобутилового спирта, в случае необходимости может быть отделен от большинства примесей фракционированием при низкой температуре.

Чистота образца изобутилена может быть определена поглощением серной кислотой или безводным хлористым водородом.

Поглощение изобутилена 63—68-процентной серной кислотой проводят в поглотителе типа Орса или газовой пипетке Гемпеля. Поглощение проводят до постоянного объема при $18,5-22^\circ$.

§ 10. ГИДРАТАЦИЯ БУТИЛЕНОВ

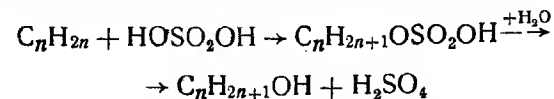
А. М. Бутлеров установил, что при поглощении этилена концентрированной серной кислотой получается кислая жидкость, которая омыляется водой, что приводит к образованию этилового спирта. Эта работа с развитием нефтеперерабатывающей промышленности приобрела большое практическое значение для промышленного получения алифатических спиртов — этилового, изопропилового и бутиловых — из соответствующих фракций углеводородных газов. Гидратация алкенов, за исключением этилена, всегда приводит к образованию вторичных и третичных спиртов



Эта закономерность была открыта в классических исследованиях В. В. Марковникова, касающихся взаимного влияния атомов в молекуле органического соединения.

Существуют два общих метода гидратации алкенов. По одному из этих методов алкены поглощаются серной кислотой с образованием алкилсерных кислот, которые после гидролиза превращаются в соответствующие спирты. Второй метод заключается в каталитической гидратации под давлением в присутствии жидких или твердых катализаторов.

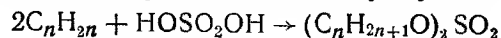
Образование спиртов при поглощении алкенов серной кислотой можно выразить следующей общей схемой:



В зависимости от исходного алкена поглощение производят 50—98-процентной серной кислотой в паровой или жидкой фазе и под давлением. По легкости поглощения непредельные углеводороды могут быть расположены в следующем порядке:

этилен < пропилен < н-бутилены < изобутилен.

Одновременно с получением кислого сульфата возможно образование также и среднего диалкилсульфата



Этой реакции благоприятствует повышение давления, концентрации кислоты, а также увеличение отношения алкена к кислоте. При производстве спиртов из алкенов образование диалкилсульфатов нежелательно; диалкилсульфаты гидролизуются с гораздо большим трудом, чем алкилсерные кислоты, и реагируют со спиртами, превращаясь в простые эфиры.

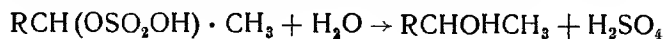
Кроме образования диалкилсульфатов в качестве побочных реакций в процессе абсорбции алкенов серной кислотой имеет место образование простых эфиров и полимеров алкенов. По способности к полимеризации алкены могут быть расположены в том же порядке, в каком они расположены по их способности к образованию алкилсерных кислот. В процессе полимеризации под действием серной кислоты образуются не только непредельные, но и соответствующие предельные углеводороды. Этот процесс взаимодействия алкенов с серной кислотой с получением полимеров непредельного и предельного характера был изучен С. С. Наметкиным и его сотрудниками и был назван гидродегидрополимеризацией, заключающейся в сопряжении протекании реакций полимеризации, гидрирования и дегидрирования. Образованию полимеров благоприятствует повышение концентрации кислоты и увеличение температуры. Для каждого отдельного алкена существуют известные пределы температуры и концентрации кислоты, которые нельзя переходить, чтобы не увеличилось образование полимеров и не усилилась тенденция к осмолению. В табл. 11 приведены примерные

Таблица 11

Условия поглощения алкенов серной кислотой

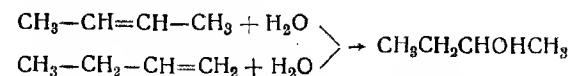
Углеводороды	Парциальное давление, ат	Температура, °С	Концентрация серной кислоты, %
Этилен	8—10	70—75	90—98
Пропилен	4—5	40—45	75—80
Н-бутилены	1—3	30—40	70—75
Изобутилен	1—3	20—30	40—55

условия поглощения серной кислотой некоторых углеводородов. Гидролиз алкилсерных кислот происходит при разбавлении сернокислотного раствора водой и нагревании

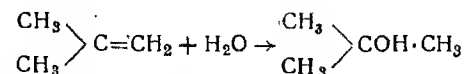


При разбавлении сернокислотных растворов происходит расщепление; слой, в котором содержатся полимеры и нерастворимые в воде диалкилсульфаты, необходимо отделить от общей массы раствора и тем самым предотвратить возможность реакций диалкилсульфатов со спиртами. Сернокислотный раствор должен быть разбавленным до такой степени, чтобы при нагревании не происходила обратная реакция — дегидратация спирта с образованием алкена. Спирты обычно отгоняют от разбавленного водного раствора серной кислоты и затем очищают фракционированной перегонкой; при этом во многих случаях получают азеотропные смеси с водой.

При гидратации как бутена-1, так и бутена-2 получается вторичный бутиловый спирт



Гидратация изобутилена приводит к образованию третично-бутилового спирта



Методика работы. Бутилен получают при каталитической дегидратации н-бутилового спирта над окисью алюминия на обычной каталитической установке при 360—370° и скорости подачи 0,6 мл спирта на 1 мл. При установившемся режиме работы установки выход бутилена достигает 80—85%, содержание в газе — 98—99%. Образующийся олефин пропускают через две осушительные колонки с CaCl₂ и дальше через стеклянный змеевик, охлаждаемый смесью льда с солью (при температуре —12°). Конец змеевика погружают почти до дна в точно так же охлаждаемую толстостенную бутылку (из-под шампанского) с 75-процентной серной кислотой. В бутылку емкостью 0,8 л загружается 230 г 75-процентного раствора серной кислоты (уд. вес 1,669²⁰), в которой в дальнейшем должно быть растворено 120—125 г бутилена. Конец поглощения бутилена определяется взвешиванием бутылки. Привес должен быть равен рассчитанному количеству бутилена с 10% избытка (120—125 г). Бутылка плотно закрывается резиновой пробкой, которая прочно закрепляется проволокой, закрывается металлическим кожухом на случай разрыва, и смесь взбалтывается на вибрационной установке в течение четырех-пяти часов до полного поглощения жидкого бутилена серной кислотой. Реакционная смесь разбавляется водой, пока концентрация кислоты не достигнет 20—40%, после чего можно отгонять спирт. При разбавлении раствор обычно расслаивается на верхний, углеводородный слой, в котором содер-

жится некоторое количество свободного вторичного бутилового спирта, и нижний, кислотный слой, содержащий бутилсерную кислоту. Верхний слой можно отделить и отогнать бутиловый спирт. Кислотный слой подвергается перегонке с водяным паром. Полученный дестиллят отсаливается поташом, и выделившийся спирт отделяется, сушится и подвергается фракционной разгонке. Вторичный бутиловый спирт кипит при 99,5°; он образует азеотропную смесь с водой, кипящую при 88° и содержащую 68% (вес.) спирта. Выход вторичного бутилового спирта с т. кип. 98—100° составляет приблизительно 85—90% от теоретического.

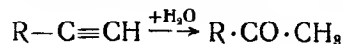
Гидратация изобутилена.* Получение изобутилсерной кислоты проводится в толстостенных бутылках (от шампанского) емкостью 0,75 л, выдерживающих давление до 15 ат. В них загружается 40-процентная серная кислота в количестве 185 г, охлаждается до -20°, а затем приливается 74 г охлажденного изобутилена. Бутылку плотно закрывают и укрепляют в качалке. Перемешивание продолжается три часа.

Продукт реакции представляет собой прозрачную темно-вишневого цвета жидкость. Изобутилсерную кислоту разбавляют водой (1:2), после отстаивания отделяют полимеры (если они образуются), затем водноспиртовую смесь отгоняют от кислоты. Дестиллят разгоняется в течение 45 минут в елочном дефлегматоре, причем отбирается спиртовый погон, в котором по удельному весу определяется содержание триметилкарбинола (приложение 9).

При перегонке с елочным дефлегматором получается 80-процентный триметилкарбинол ($d_4^{20} = 0,832$). Его отсаливают поташом, подсушивают окисью бария и перегоняют. Получается 98-процентный триметилкарбинол ($d_4^{20} = 0,792$) с т. кип. 81,5—82° и т. замерз. 20,8°.

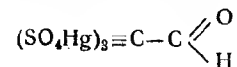
§ 11. ГИДРАТАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ (реакции Кучерова)

Ацетиленовые углеводороды при обработке их разведенными или концентрированными кислотами или ароматическими сульфокислотами каталитически присоединяют воду и переходят в кетоны:

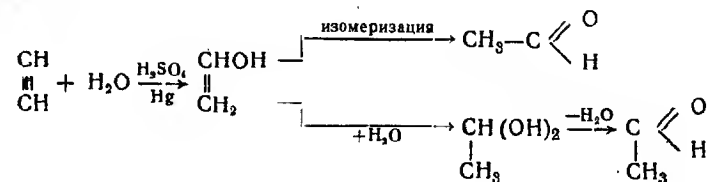


Сам ацетилен в этих условиях образует уксусный альдегид, но в незначительных количествах. В 1831 г. Л. М. Кучеров показал, что выход уксусного альдегида из ацетилена можно сильно повысить каталитическим действием ртутных солей в присутствии серной кислоты. Этот простой способ синтеза

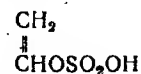
уксусного альдегида из ацетилена получил большее техническое значение. Реакция лучше всего протекает в случае, если 2—3% окиси ртути растворяют в 45-процентной серной кислоте при температуре 80—90°, а поглощение ацетилена ведут при 30—35° при быстром токе ацетилена, чтобы избежать полимеризации образующегося уксусного альдегида. При пропускании ацетилена в реакционную смесь образуется трудно растворимый ртутный комплекс. Из всех ртутных солей наибольшим каталитическим действием обладает сернокислая ртуть, образующая с ацетиленом соединение типа тримеркуральдегида



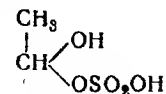
Реакция эта известна давно и проводится в заводских масштабах, но тем не менее механизм ее известен недостаточно. По-видимому, она протекает в несколько стадий по возможным схемам



Промежуточно образующийся виниловый спирт может или изомеризоваться в уксусный альдегид по правилу Эльтекова или же гидратироваться далее в ортоформу уксусного альдегида. Можно также представить промежуточное образование алкенсерной кислоты



или алкоксисерной кислоты



Известно, что ртутные катализаторы быстро теряют свою активность из-за превращения в нерастворимые соединения (ртутный шлам) вследствие реакций восстановления ртуть-органических соединений до металлической ртути. Это удалось в значительной степени предотвратить добавкой таких окислителей, как хромовый ангидрид или аналогично действующие соединения. Вредность работы с ртуть-органическими соединениями послужила стимулом для разработки нертутных ката-

* В. В. Пигулевский, М. С. Аверина. „ЖПХ“, 30, 426, 1957.

лизаторов и для проведения процесса в гетерогенной фазе над твердыми контактами.

Методика работы. Целью работы является получение уксусного альдегида из ацетилена по методу Кучерова с катализатором из серной кислоты с добавкой окиси ртути. Ацетилен, необходимый для опыта, берут из баллона или получают разложением карбида кальция водой. В обоих случаях ацетилен очищается от фосфорного и мышьяковистого водорода щелочным раствором перманганата калия, щелочным раствором гидросульфита натрия; от сероводорода — подкисленным раствором медного купороса. При применении ацетилена из баллона необходима кроме того очистка от ацетона пропусканием через

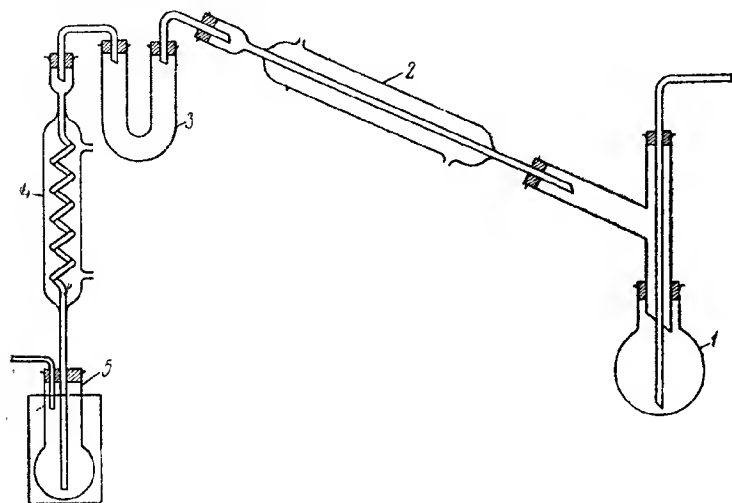


Рис. 38. Прибор для получения ацетальдегида.

1 — колба; 2 — обратный холодильник; 3 — хлоркальциевая трубка; 4 — змеевиковый холодильник; 5 — приемник с эфиром.

40-процентный раствор бисульфита натрия. Ацетилен собирается в газометре на 10—15 л над насыщенным раствором поваренной соли. При работе с ацетиленом необходимо соблюдать осторожность, учитывая его свойства: горючесть, взрывчатость его смесей с воздухом в широких пределах концентраций и способность его давать взрывчатые соединения с рядом металлов (медь, серебро и др.).

В реакционной круглодонной колбе емкостью в 1 л растворяют почти до конца 5 г окиси ртути в горячей смеси из 110 мл воды и 50 мл концентрированной серной кислоты. Колбу укрепляют на качалке и пропускают в нее ацетилен. Когда воздух из колбы вытеснен, включают качалку и продолжают пропускание ацетилена, поддерживая температуру колбы

30—35°. Жидкость в колбе в течение трех-четырех часов поглощает около 10 л ацетилена, причем выделяется сероватый, содержащий ртуть комплекс. По окончании пропускания ацетилена колбу приключают к установке для отгонки ацетальдегида (рис. 38). В колбу пропускают из парообразователя водяной пар, вместе с которым отгоняется уксусный альдегид. Вода конденсируется в холодильнике, через который пропускают воду при 25°, благодаря чему альдегид проходит не конденсируясь. В трубке холодильника для контроля температуры помещают термометр, прикрепленный ниткой к верхней пробке; шарик термометра должен находиться посредине трубки холодильника. Ацетальдегид проходит далее через U-образную трубку с хлористым кальцием, соединенную с змеевиковым холодильником. К последнему присоединяют приемник, который содержит 100 мл абсолютного эфира, погруженного в смесь соли со льдом (температура смеси во время опыта не должна подниматься выше -10°). Змеевиковый холодильник во время работы питают водой, температура которой 5—10°. Можно также ацетальдегид сконденсировать прямо в ампуле при -78° и запаять.

Для выделения полученного альдегида из раствора в эфире его переводят в альдегидаммиак. С этой целью в эфирный раствор альдегида, охлаждаемого смесью льда с солью, через широкий форштос (рис. 39), так как узкая трубка быстро забивается кристаллами, пропускают сухой аммиак до тех пор, пока раствор не станет сильно пахнуть. Во время пропускания аммиака часть эфира испаряется, поэтому работа должна производиться вдали от зажженных горелок.

Эфирный раствор альдегида, насыщенный аммиаком, оставляют стоять в охлаждающей смеси в течение одного часа; выделившиеся за это время кристаллы альдегидаммиака соскабливают со стенок сосуда, отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством эфира. Высушивают их вначале на фильтровальной бумаге, а затем в эксикаторе над серной кислотой без вакуума.

Выход 5—6 г.

Полученный препарат можно хранить некоторое время в хорошо закупоренной склянке. С течением времени бесцветные

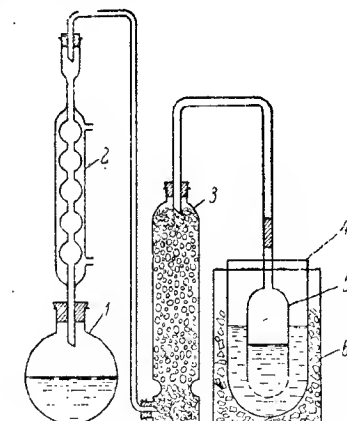


Рис. 39. Прибор для насыщения эфирного р-ра аммиаком.

1 — колба для получения газообразного аммиака; 2 — холодильник; 3 — осушительная колонка с хлористым кальцием; 4 — стакан с эфирным раствором ацетальдегида; 5 — широкий форштос; 6 — охлаждающая смесь.

кристаллы начинают желтеть. Из альдегидаммиака можно вновь получить альдегид действием разбавленной серной кислоты и провести ряд качественных реакций на уксусный альдегид.

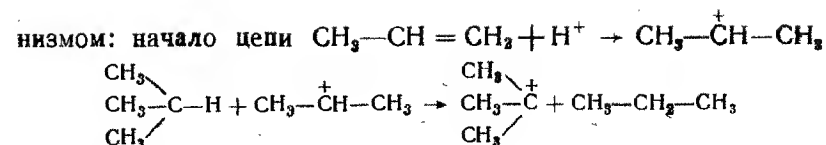
1. Получить серебряное зеркало с аммиачным раствором окиси серебра. Для этого несколько миллилитров водного раствора уксусного альдегида смешивают в пробирке с небольшим количеством раствора окиси серебра в аммиаке при умеренном нагревании на водяной бане. На стенках пробирки образуется серебряное зеркало.

2. Провести реакцию окрашивания фуксинсернистой кислоты. Зернышко фуксина растворить в таком количестве воды, чтобы получился розовый раствор. Затем через раствор пропустить ток сернистого ангидрида, получаемого действием серной кислоты на сернистокислый натрий, до полного обесцвечивания раствора (переход фуксина в лейкосоединение). При приливании к фуксинсернистой кислоте раствора, содержащего альдегид, появляется красно-фиолетовое окрашивание.

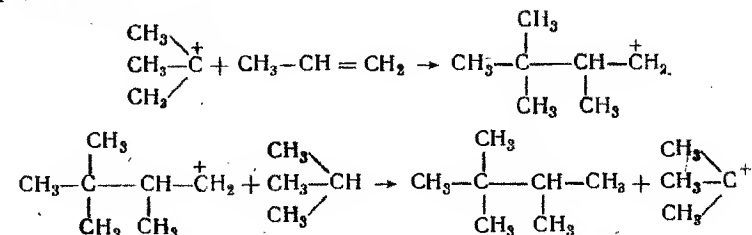
§ 12. РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Алкилирование или арилирование представляют собой процессы каталитического введения практически любых алкильных или арильных групп в органические соединения. Алкилирование за последнее время приобрело исключительно важное значение для получения изоктана и других индивидуальных углеводородов с высокими октановыми числами, для получения этилбензола и для дегидрирования его в стирол и т. д. Многие продукты алкилирования применяются как антисептики, анестетики, инсектициды, взрывчатые вещества, пластики, растворители, промежуточные вещества при синтезе красителей. Для алкилирования применяются предельные и непредельные углеводороды, кетоны, спирты, diaзометан, кетен и другие вещества. Реакции алкилирования протекают часто очень сложными путями, и механизм их во многих случаях еще не ясен и спорен. Одни авторы принимают, что алкилирование связано с промежуточным образованием карбониевого иона (R_3C^+), другие считают, что главную роль при алкилировании играет переход иона водорода. Установлено также, что при этих реакциях имеет место миграция алкильных групп. Так, например, толуол при действии высоких температур в присутствии $AlCl_3$ или алюмосиликатных катализаторов образует частично бензол, ксилолы и более высокометилированные бензолы.

Принимая положения карбониевой теории Уитмора, образование, например триптана из изобутана и пропилена, можно представить следующим свободнорадикальным цепным меха-

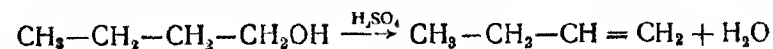


продолжение цепи

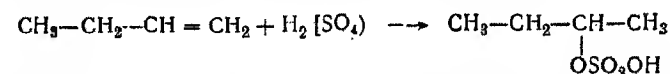


и т. д.

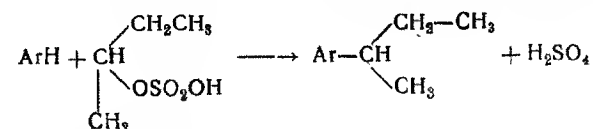
Образование изобутилбензола из бензола и нормального бутилового спирта, вероятно, происходит так:



Катализатор вначале присоединяется к олефину



образующееся соединение атакует ароматическое кольцо

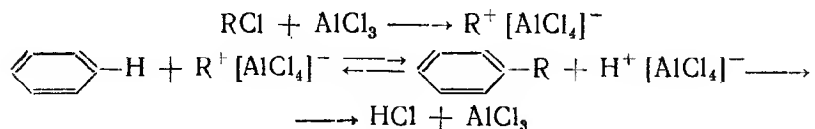


Для проведения реакций алкилирования пригодны различные катализаторы, позволяющие проводить процессы в гомо- или гетерогенной фазе.

При алкилировании в качестве катализаторов широко применяются кислоты H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , HF , а также $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 , алюмосиликаты, природные глины и т. д. Установлено, что во многих случаях катализаторы образуют промежуточные соединения с одним из компонентов реакции. Так, при алкилировании олефинами в присутствии серной кислоты образуются соответствующие алкилсерные кислоты, при образовании полимербензинов из этилена, пропилена или бутиленов в присутствии фосфорной кислоты происходит образование моноалкилфосфорных эфиров, которые далее разлагаются в условиях процесса. Хлористый алюминий, фтористый бор и

другие катализаторы этого типа образуют с реагентами сложные комплексы.

К этому же типу относятся и реакции Густавсона, Фриделя и Крафта для ароматических углеводородов. При алкилировании бензола роль хлористого или бромистого алюминия заключается в отрыве аниона, например, хлора и образовании вследствие этого реакционноспособного катиона. Вероятно, как это принимают многие исследователи, образуется промежуточное молекулярное соединение $R^+[AlCl_4]^-$, которое затем реагирует с молекулой бензола



Предполагается, что эта реакция идет через образование производного гипотетической тетраалюминиевой кислоты, в котором водород замещен на радикал.

При алкилировании бензола в результате реакции получается смесь моно-, ди- и полиалкилзамещенных углеводородов. Одновременно хлористый алюминий может производить реакции дегидрирования, диспропорционирования, изомеризации и полимеризации. Для успешного протекания реакции хлористый алюминий должен быть достаточно чистым и сухим. Для реакции его берут 0,4–2 моля на моль исходного вещества. Часто для активации хлористого алюминия в реакционную зону вводят некоторое количество хлористого водорода или следы воды.

Хлористый алюминий можно применять не только в готовом виде, но и получать в реакционном сосуде во время реакции. В этом случае его получают из металлического алюминия и газообразного хлористого водорода. Такой метод был предложен в 1895 г. Радзивиановским. Приготовленный катализатор по своей активности не уступает обычному хлористому алюминию.

Реакции алкилирования часто проводят под давлением, так как они связаны с уменьшением объема.

Получение бутилбензола из бензола и бутилового спирта* Хорошим лабораторным примером реакции алкилирования является алкилирование ароматических углеводородов или фенолов спиртами в присутствии серной кислоты. Оптимальные условия зависят от природы реагентов. Для первичных спиртов и бензола лучше всего применять 85-процентную серную кислоту и реакцию проводить при температуре 70–80°.

* Работа предложена и проверена Б. В. Иоффе.

Целью работы является получение вторично-бутилбензола из бензола и н-бутилового спирта в присутствии серной кислоты.

Методика работы. В полулитровую круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой с глицериновым затвором и капельной воронкой, помещают 150 мл 85-процентной серной кислоты. Колбу погружают в водяную баню, в которой поддерживается температура 70–80°. Опыт ведется при интенсивном размешивании, чтобы реакционная смесь не разделялась на два слоя. В этих условиях к серной кислоте в течение 60–75 минут прикапывается смесь бензола (0,75 моля) и бутилового спирта (0,3 моля), после чего продолжают размешивание еще в течение 5 часов при температуре опыта. Суммарно для проведения всей реакции требуется шесть часов. По окончании реакции отделяется верхний углеводородный слой, дважды промывается водой, высушивается над хлористым кальцием, после чего фракционируется на колонке. В опытах необходимо придерживаться строго определенной концентрации кислоты, так как это сильно влияет на выход продукта. Также необходимо точно учитывать температуру, потому что при 55° реакция идет очень медленно, а при повышении ее до 95° продукты реакции начинают сульфироваться.

Выход моноалкилбензольной фракции с т. кип. 125–205° составляет около 57%. Эту фракцию после сушки над натрием перегоняют на колонке и отбирают две фракции: 1) до 172° и 2) 172–174°; последняя представляет чистый вторично-бутилбензол; выход около 42% теоретического. Полученный продукт имеет константы, близкие к литературным: $n_D^{20} = 1,4902$, т. кип. = 172,5°.

Получение этилбензола из бензола и бромистого этила (по реакции Радзивиановского). Реакция проводится в круглодонной литровой колбе, снабженной обратным шариковым холодильником. В боковой тубус колбы вводится изогнутая стеклянная трубка, доходящая до дна. В колбу насыпается 3,2 г алюминиевых стружек (4% к весу взятого бензола) и 78 г (1 моль) сухого бензола (примечание 1).

В колбу с бензолом и алюминиевыми стружками в течение четырех-пяти часов пропускается хлористый водород (примечание 2). Избыток хлористого водорода через склянку Тищенко, наполненную водой, отводится в тягу. Через два-три часа после начала пропускания хлористого водорода начинает выделяться водород, и бензол окрашивается в желтый цвет, переходящий в бурый, по мере того, как образуется хлористый алюминий. Алюминиевые стружки покрываются коричневым налетом. После пропускания хлористого водорода прибор оставляется стоять до следующего дня. На другой день из капельной воронки прикапывается 27,2 г галогеналкила (бро-

мистого этила), причем происходит реакция, и алюминиевые стружки быстро растворяются. Когда реакция заканчивается, реакционную смесь выливают в подкисленную соляной кислотой воду, что сопровождается разогреванием. Углеводородный слой отделяется, промывается водой, сушится над хлористым кальцием и разгоняется на колонке.

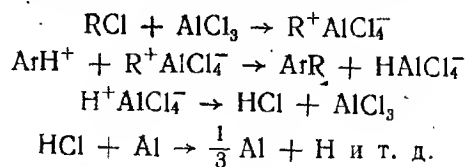
При перегонке на колонке отбираются две фракции: 1) до 132° и 2) 132—136°, которая представляет почти чистый этилбензол. Выход около 37 г (примечание 3).

Примечания. 1. Для получения сухого бензола его достаточно перегнать и отбросить первые 10% погона. Вся влага отгоняется в виде азеотропной смеси с бензолом.

2. Хлористый водород получают в колбе Вюрца прикапыванием концентрированной серной кислоты к концентрированной соляной кислоте. Для равномерного тока хлористого водорода капельная воронка, в которую наливается серная кислота, берется с капиллярной трубкой. Газ для осушки пропускается через склянку Тищенко с концентрированной серной кислотой.

3. Для получения изопропилбензола или бутилбензола вместо бромистого этила надо взять соответствующие галогеналкилы.

Синтез вторично-бутилбензола в присутствии активированного каталитического алюминия.* Разработан очень удобный метод алкилирования ароматических углеводородов алкилгалогенидами в присутствии малых количеств металлического Al (0,2—0,4%) и следов AlCl₃ (до 0,00001%). Реакция протекает экзотермически по ионноцепному механизму, который можно представить следующей схемой:



Методика работы. Примером этого нового процесса является получение вторично-бутилбензола при взаимодействии бензола и н-хлористого бутила в присутствии металлического алюминия, активированного хлористым алюминием.

Обязательным условием успешного протекания реакции является чистота исходных веществ. Бензол и н-хлористый бутил должны быть свежеперегнанными и тщательно высушенными. Реакция проводится следующим образом: в трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холо-

дильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, вносят 135 г бензола и 40 г н-хлористого бутила. К полученной смеси без перемешивания добавляют (при комнатной температуре) 0,4 г свеженарезанного металлического алюминия и 0,0002—0,0005 г хлористого алюминия. Через 10—15 минут реакция становится бурной, температура реакционной смеси повышается до 30—35°, наступает обильное выделение хлористого водорода, для поглощения которого к хлоркальциевой трубке присоединяют поглотительную склянку с водой. С этого момента начинают интенсивно перемешивать реакционную смесь при охлаждении, не допуская повышения температуры более 30—35°. После прекращения выделения хлористого водорода смесь постепенно нагревают до 80—85° в течение получаса. После охлаждения реакционную смесь, окрашенную в коричневый цвет, выливают в стакан с холодной водой (100—150 мл). При перемешивании выделившийся бензольный раствор вторично-бутилбензола отделяют при помощи делительной воронки, промывают несколько раз водой, сушат хлористым кальцием и перегоняют. Отогнав фракцию избыточного бензола, перегоняют вторично-бутилбензол.

Выход фракции с т. кип. 130—200° составляет около 94%. Из этой фракции после вторичной перегонки на колонке (или из колбочки с елочным дефлегматором длиной в 30—40 см) получают фракцию с т. кип. 171—173°, соответствующую чистому вторично-бутилбензолу, выход которого составляет 81% теоретического. Полученный продукт имеет т. кип. 171—173°; $d_4^{20} = 0,8638$; $n_D^{20} = 1,4919$.

§ 13. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА КОНДЕНСАЦИЕЙ БЕНЗОЛА С ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ НА АЛЮМОСИЛИКАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Одной из важных областей катализа, сильно развившейся в настоящее время, является применение алюмосиликатных катализаторов. Эти катализаторы по характеру каталитических реакций обнаруживают большое сходство со свойствами ряда кислот: серной, фосфорной, фтористоводородной, а также фтористым бором и хлористым алюминием. Катализаторы этой группы осуществляют различные взаимные превращения углеводородов: расщепления, изомеризацию, полимеризацию, алкилирование, перераспределение водорода. Подобные процессы приводят суммарно к значительному снижению молекулярного веса нефтяных фракций и повышают их качество.

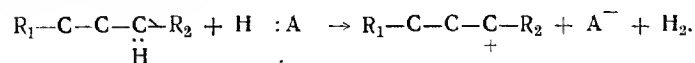
К алюмосиликатным катализаторам относятся активированные глины, по составу близкие к минералу монтмориллониту 4SiO₂·Al₂O₃·H₂O. Искусственно приготовленные алюмосиликатные катализаторы, близкие к природным активированным глинам, оказались более ценными для применения их в промыш-

* Работа предложена и проверена С. А. Бнатовым и Б. Н. Долговым.

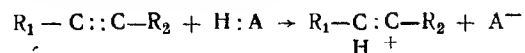
ленности: они более стойки, более активны и дают продукты более высокого качества, поэтому они широко применяются в настоящее время при переработке нефти и их погонов.

В. И. Вернадский, рассматривая Al_2O_3 и SiO_2 как ангидриды кислот, впервые дал представление об алюмосиликатах как алюмокремневых кислотах. Синтетически полученные алюмосиликатные катализаторы, по предположению ряда авторов, состоят из двух соединений: первое типа алюмосиликагеля, второе типа монтмориллонита. Каталитической активностью обладают только кислые алюмосиликаты. Рядом авторов установлена зависимость между каталитической активностью алюмосиликатов и их обменной кислотностью, т. е. содержанием способного к обмену иона водорода. Механизм каталитических реакций на алюмосиликатных катализаторах не вполне выяснен. На поверхности катализатора предполагают присутствие слабо связанного водорода, который может участвовать при реакции перераспределения в реагирующих молекулах адсорбированного на катализаторе вещества и способствовать течению реакций крекинга, изомеризации, полимеризации и др. Считается также, что катализатор структурно должен соответствовать адсорбированной молекуле реагирующего вещества. Ряд авторов предложил свои схемы реакций. Наиболее вероятным, по-видимому, является ионный механизм процесса. Некоторые полагают, что весьма реакционноспособным является окруженный секстетом электронов положительно заряженный ион углерода (карбониевый ион).

Механизм каталитического крекинга парафинов, например, в свете таких представлений рассматривается следующим образом. Начальной стадией крекинга является образование связи углерод—катализатор. Эта реакция в основном сводится к одновременному отщеплению гидридиона (H^-) от молекулы парафина и протона от поверхности катализатора. Это приводит к образованию катиона карбония, аниона кислоты и молекулярного водорода

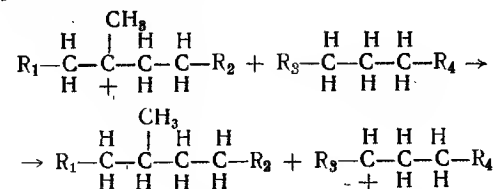


Но возможно, что образуется небольшое количество олефина из парафина или олефин присутствует в исходном углеводороде. Тогда олефин легко реагирует с протоном катализатора с образованием иона карбония

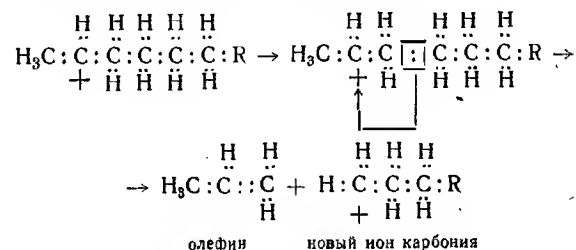


Развитие цепи заключается в реакции обмена, при которой ион карбония взаимодействует с крекируемым парафином

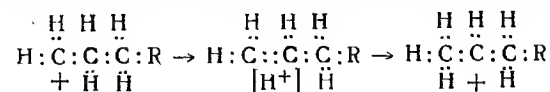
с образованием нового парафина и карбониевого иона парафина, подвергаемого крекингу



Следующей стадией каталитического крекинга парафинов является разложение активированной молекулы, т. е. иона карбония. Разрыв углерод—углеродной связи происходит в положении, удаленном на один атом углерода от углеродного атома карбониевого иона (β -расщепление). Бета-правило предусматривает наименьшую перегруппировку, т. е. в этом случае происходит только смещение электронов



Новый карбониевый ион является ионом с первичным углеродным атомом. Для образования более устойчивого вторичного иона требуется относительно простое смещение протона



Последующие стадии крекинга являются повторением описанных выше стадий с постепенным укорачиванием цепи углеводорода.

Приготовление алюмосиликатного катализатора.* Катализатор состава SiO_2 —92% и Al_2O_3 —8% готовят следующим образом. Раствор силиката натрия (1850 мл) с содержанием 5% SiO_2 нагревают до 80—100°, после чего при интенсивном перемешивании постепенно добавляют 5 н. соляную кислоту до кислой реакции по фенолфталеину; при этом осаждается кремнекислота. Затем готовят гидроксид алюминия, для чего при температуре 80—100° к 170 мл 10-процентного

* Б. Н. Долгов, А. С. Черкасов. «ЖОХ», 24, 825, 1954.

раствора азотнокислого алюминия добавляют, перемешивая 10-процентный раствор аммиака до щелочной реакции по фенолфталеину.

Полученные гидроокиси алюминия и кремневой кислоты сливают вместе и тщательно перемешивают. После этого смесь оставляют стоять на 12—24 часа и затем промывают водой на воронке Бюхнера до отрицательной реакции на ион хлора. Катализатор сушится сначала при температуре 50—60° (10—12 часов), затем при 100—120° (4—5 часов). Сухой катализатор разламывают на кусочки.

Активация катализатора производится путем обработки 0,1 н. раствором соляной кислоты (на 100 см³ катализатора берут около 300 мл раствора и оставляют на 10—12 часов), после чего раствор соляной кислоты сливается, а катализатор промывается дистиллированной водой.

Регенерацию производят пропусканием тока воздуха через нагретый до 500—520° катализатор в течение трех-четырех часов.

Получение изопропилбензола. Реакция протекает по уравнению



Эта реакция, являющаяся примером алкилирующего действия алюмосиликатных катализаторов, проводится в обычной каталитической установке в паровой фазе проточным методом. Внутри трубки помещается 30 мл катализатора. Перед работой проверяют прибор на герметичность по манометру, создавая давление воздуха. Включают электрический обогрев и при равномерном токе воздуха поднимают температуру до 450—500°, поддерживая ее в течение четырех-пяти часов, не допуская при этом перегрева катализатора выше 550°. Затем понижают температуру в реакционной трубке до 320° и вытесняют воздух током CO₂. После чего ток CO₂ выключают и из бюретки начинают постепенно приливать смесь бензола с изопропиловым спиртом в соотношении 4:1 со скоростью 0,5 мл на 1 мл катализатора в час. Продолжительность опыта один-два часа. По окончании опыта оставшийся на катализаторе продукт вытесняется углекислым газом и катализатор регенерируется пропусканием воздуха при 500—520° в течение трех часов. Выход изопропилбензола при 320° около 50% (примечание).

Полученный конденсат взвешивается, отделяется от воды, сушится над прокаленным Na₂SO₄ и вновь взвешивается. Высушенный конденсат перегоняется с елочным дефлегматором длиной в 20 см. Отбираются 4 фракции: 1) до 90° (бензольная), 2) 90—130° (промежуточная), 3) 130—160° (изопропилбензольная) и 4) остаток. Фракцию, соответствующую изопропилбензолу, разгоняют вновь на колонке, отбирают в пределах

148—153° и производят расчет выхода продукта на взятый спирт.

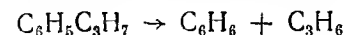
Полученный изопропилбензол характеризуется удельным весом и коэффициентом рефракции.

Литературные данные для изопропилбензола: т. кип. 152—153°; $d_4^{20} = 0,864$; $n_D^{15} = 1,4947$.

Идентификацию изопропилбензола можно проводить путем получения кристаллического производного 4-ацетиламино-1-изопропилбензола по методу В. Н. Ипатьева.*

Примечание. Опыты по алкилированию бензола можно проводить также с хлористым и бромистым изопропилом. Соотношение бензола к изопропилхлориду или бромиду берется 4:1 (в молях). Алкилирование можно проводить и пропиленом.

Каталитическое расщепление изопропилбензола на алюмосиликатном катализаторе. Примером крекирующего действия алюмосиликатных катализаторов является следующая реакция:



Опыт проводится в обычной каталитической установке в проточной системе. Стеклянная тугоплавкая трубка помещается в вертикально поставленную печь, в реактор засыпается 30 мл катализатора. Перед опытом производится проверка прибора на герметичность. В случае крекинга изопропилбензола температура опыта повышается до 410°. Скорость подачи углеводорода в реактор — 1,5 объема на 1 объем катализатора в час. Реакцию проводят на алюмосиликатном катализаторе, приготовление которого описано в предыдущей работе, или активированной глине гумбрин (примечание). Опыт проводится в течение двух часов. Пары углеводородов после реактора конденсируются в приемнике, снабженном холодильником. Выделившиеся газы собираются в газометре. По окончании опыта оставшийся на катализаторе продукт вытесняется углекислым газом, и катализатор регенерируется пропусканием воздуха в течение четырех-пяти часов при 500—520°.

Полученный конденсат разгоняется из колбы с дефлегматором, и количество полученного при разложении бензола рассчитывается по данным разгонки. Для полученного бензола определяется коэффициент рефракции. В газе определяется общее количество непредельных углеводородов с помощью бромной воды.

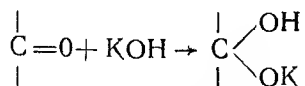
Примечание. Гумбрин измельчается в порошок, обработкой на холоду активируется 20-процентной соляной кислотой в течение нескольких дней, затем отмывается от кислоты, сушится при 100° и прессуется в таблетки, которые затем

* V. N. Ipatieff, L. Schmerling. «J. Am. chem. Soc.», 59, 1056, 1937.

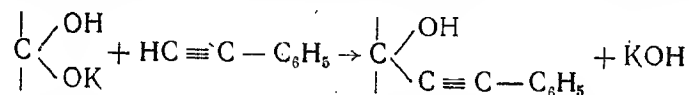
размельчаются в зерна диаметром 2—3 мм. Окончательная сушка катализатора проводится в реакторе путем постепенного нагрева его до температуры опыта.

§ 14. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛФЕНИЛАЦЕТИЛЕНИЛКАРБИНОЛА ПО ФАВОРСКОМУ*

Реакция присоединения фенилацетилена к альдегидам и кетонам совершается в присутствии сухого порошкообразного едкого кали и относится к синтезам, характерным для карбонильной группы. Для такого присоединения совершенно необходимо, чтобы присутствовал катализатор — сухая безводная щелочь. А. Е. Фаворский считает, что механизм реакции следующий:

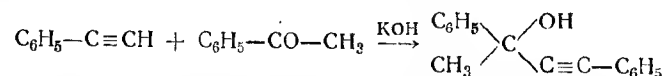


Сперва едкое кали вступает в реакцию с карбонильной группой с образованием продукта присоединения. Последний постепенно вступает в обменное разложение с фенилацетиленом, причем выделяется КОН и образуется соответствующий спирт



Выходы спиртов, рассчитанные на взятый в реакцию фенилацетилен, достигают 90% и выше. Реакцию надо вести в отсутствии влаги, так как в результате нагревания с водяной щелочью получившийся спирт может обратно превратиться в фенилацетилен и соответствующий кетон. Фенилацетилен и кетон необходимо брать в молярных отношениях 1:1.

В настоящей работе ацетиленовый спирт получается по реакции



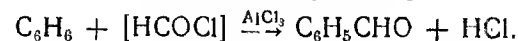
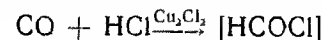
К смеси из 9 г фенилацетилена и 10 г ацетофенона, охлажденной водой со снегом, прибавляется по частям при постоянном взбалтывании 2 г порошкообразного едкого кали. Реакционная смесь оставляется стоять сутки при 0° и затем еще двое суток при обычной температуре (при менее продолжительном стоянии выход карбинола сильно уменьшается). При этом продукт реакции принимает темно-бурый, иногда почти черный цвет и несколько загустевает. Затем прибавляется сухой эфир, и раствор насыщается углекислотой для превращения едкого

калия в поташ, который отфильтровывается. Фильтрат после отгонки эфира, перегоняется под уменьшенным давлением (10 мм рт. ст.). Выделяется фракция с т. кип. 183—185°, которая по охлаждении кристаллизуется. Если кристаллизации не происходит, эта фракция перегоняется еще раз. После перекристаллизации из лигроида получают бесцветные кристаллы метилфенил(фенилацетиленил)карбинола, имеющего т. пл. 77°. Фенилацетилен может быть получен по методике, описанной в литературе.*

§ 15. ПОЛУЧЕНИЕ П-ТОЛУИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА (по реакции Гаттермана—Коха)

Получить п-толуиловый альдегид, как и многие другие альдегиды ароматического ряда, можно введением альдегидной группы в ароматическое ядро при действии окиси углерода и хлористого водорода в присутствии катализатора. Катализатором обычно служит хлористый алюминий в смеси с полухлористой медью. Эту реакцию можно вести и под давлением, в этом случае применяют только один хлористый алюминий.

Синтез представляет собой одно из видоизменений реакции Фриделя и Крафта. В этом процессе при пропускании в зону реакции газообразных хлористого водорода и окиси углерода под влиянием Cu_2Cl_2 возможно образование HCOCl по реакции



Алкильная группа в монозамещенных бензола направляет альдегидную группу почти исключительно в п-положение.

Для реакции обычно берут 1 моль хлористого алюминия на 1 моль вводимого ароматического углеводорода. Избыток вредит, так как вызывает обратную реакцию (разложение альдегида на углеводород и окись углерода), а также более глубокие конденсации углеводорода и окиси углерода.

В реакции Гаттермана—Коха, проводимой при нормальном давлении, в качестве активирующего агента необходимо применять Cu_2Cl_2 , которая, вероятно, играет роль ускорителя реакции между окисью углерода с хлористым водородом. Кроме Cu_2Cl_2 применяются и другие ускорители (четыреххлористый титан и хлористый никель). Полухлористая медь дает комплекс с окисью углерода. Так как в реакции участвуют жидкости, смесь газов и твердые катализаторы, то для лучшего контакта их между собой требуется хорошее перемешивание.

Получение окиси углерода и полухлористой меди. Окись углерода получают следующим образом: 170 г (141 мл, 3,69

* А. Е. Фаворский, „ЖРХО“, 37, 643, 1905.

* Синтезы органических препаратов, т. 1. ИЛ, 1949, 427.

молей) чистой муравьиной кислоты (уд. вес 1,2) прибавляют постепенно из капельной воронки в литровую колбу Вюрца к 250 г (135 мл) концентрированной серной кислоты, нагретой на масляной бане до 70–80°. Отводную трубку соединяют с промывными склянками с серной кислотой и газ направляют в прибор для получения п-толуилового альдегида.

Следует помнить, что окись углерода исключительно ядовита. Она и опасна тем, что не имеет ни цвета, ни вкуса, ни запаха. Во избежание тяжелых отравлений все работы с СО должны проводиться в шкафу с хорошей тягой (прикрытые дверцы) в надежно герметизированной аппаратуре. Избыток СО следует выпускать по шлангу за окно или в каналы тяги. Перед открыванием после реакции резервуаров, в которых есть СО, необходимо их сперва хорошо продуть сухим воздухом или азотом.

Для получения порошка полухлористой меди в однолитровой колбе приготавливают раствор из 125 г (0,5 моля) кристаллического медного купороса и 32,5 г (0,56 моля) хлористого натрия в 0,4 л горячей воды. Колбу снабжают механической мешалкой. Постепенно в течение 5–10 минут прибавляют щелочной раствор сернистокислого натрия (26,5 г бисульфита натрия и 175 г едкого натра в 0,2 л воды). Смесь охлаждают до комнатной температуры и осадок промывают декантацией. Полухлористая медь получается в виде белого порошка, который применяют в дальнейшем для получения пара-толуилового альдегида.

Методика работы. Прибор собирают в вытяжном шкафу. Узкую широкогорлую реакционную банку емкостью в 500 мл снабжают эффективной механической мешалкой с ртутным затвором, трубкой для введения смеси газов и выводящей трубкой, соединенной с промывной склянкой. В банку, поставленную на нагретую до 20° водяную баню, помещают 200 г (2,17 моля) сухого толуола и затем при хорошем перемешивании быстро прибавляют 3,0 г (0,03 моля) полухлористой меди и 26,7 г (0,2 моля) мелко растертого хлористого алюминия.

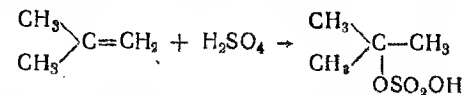
Смесь хлористого водорода* и окиси углерода пропускают по трубке почти до дна реакционного сосуда. Пропускание газов ведут семь часов. Количество пропускаемой окиси углерода должно быть вдвое больше количества хлористого водорода. Скорость притока газов контролируется по пузырькам во время их прохождения через промывные склянки. О поглощении можно судить по количеству отходящих газов, которые проходят через промывную склянку. Окись углерода в начале реакции поглощается почти полностью, но, по мере того как смесь густеет, поглощение замедляется.

* Получение HCl см. на стр. 128.

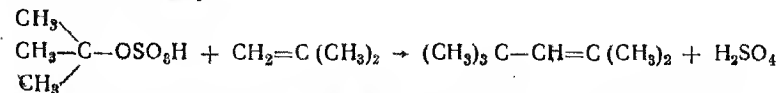
Через семь часов реакционная смесь при взбалтывании медленно приливается к 150 г колотого льда, находящегося в колбе на 300 мл. Полученную смесь перегоняют с паром до тех пор, пока не будет отогнан полностью весь альдегид и неизменный толуол. После прибавления к дистиллату 5 мл эфира слои разделяются; альдегид из водного слоя извлекается 15 мл эфира, который присоединяется к первому неводному слою. Эфирный раствор высушивают хлористым кальцием, эфир отгоняют и альдегид перегоняют из колбы емкостью 50 мл с дефлегматором. Выше 150° перегонку ведут с воздушным холодильником. Выход п-толуилового альдегида, собранного при температуре 201–205°, составляет 12,1–13,2 г (46–51% теоретического, считая на толуол). Вторичная перегонка сопряжена с очень небольшой потерей и дает почти бесцветный продукт, кипящий при 203–205°. При хранении п-толуилового альдегида прибавляют к нему несколько кристалликов гидрохинона. Для получения бензальдегида из бензола при нормальном давлении, как показал А. Н. Реформатский, в качестве катализатора следует применять бромистый алюминий.

§ 16. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА

Изобутилен, как и многие другие непредельные соединения, склонен к реакции полимеризации. Полимеризация изобутилена под влиянием серной кислоты была впервые изучена А. М. Бутлеровым. Реакция протекает с образованием промежуточного соединения — изобутилсерной кислоты

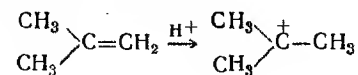


В этих условиях основным продуктом полимеризации является димер, например



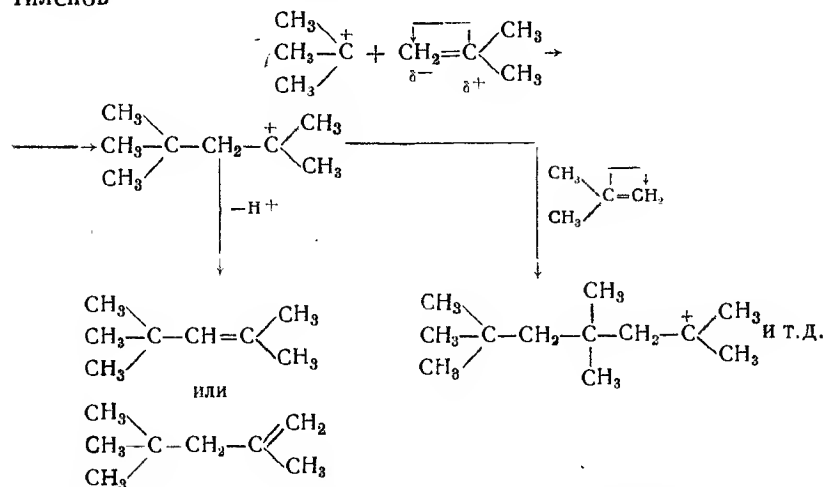
В небольшом количестве образуются более высокомолекулярные полимеры (в частности тример).

По современным представлениям полимеризация изобутилена начинается с присоединения протона (из серной кислоты) к молекуле олефина. Местом наибольшей электронной плотности в молекуле является углерод метиленовой группы, поэтому приближение к нему протона H^+ облегчено

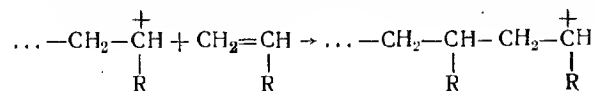


Образующийся в результате этого катион $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ присоединяется к метиленовой группе второй молекулы изобутилена.

Получающийся при этом катион может реагировать с очередной молекулой изобутилена, давая катион триизобутилена, или, отщепив протон, дать один из двух изомерных диизобутиленов



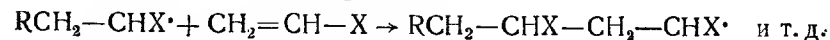
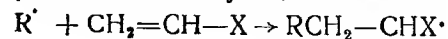
Реакция протекает по типу ионной полимеризации. Этот вид полимеризации проходит под влиянием катализаторов, к числу которых относятся такие соединения, как хлористый алюминий, фтористый бор, хлористый цинк, хлорное олово и др. Здесь реакция протекает по тому же механизму, как и полимеризация изобутилена с серной кислотой. Рост цепи происходит путем присоединения молекулы мономера к карбониевому иону полимера с перемещением положительного заряда



Особенностью этих реакций является то, что при низких температурах в среде растворителя они иногда способны протекать с очень большой скоростью, в результате чего образуются высокомолекулярные продукты. Изобутилен под действием BF_3 и AlCl_3 при температуре 100° полимеризуется с образованием вязкого высокомолекулярного продукта с молекулярным весом порядка 10^5 (оппанол, вистанекс).

Реакция полимеризации органических соединений может протекать и по другим типам. Так, радикальная или инициированная полимеризация начинается с образования в реакционной системе (тем или иным путем) свободных радикалов R^\cdot , ко-

торые, соединяясь с двойной связью непредельного соединения, (мономера) превращают его в свою очередь в свободный радикал по следующей схеме:

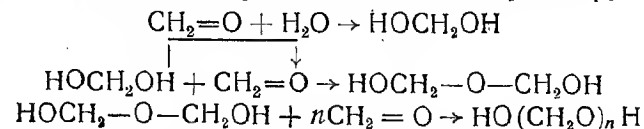


Этот новый радикал в свою очередь легко присоединяется к следующей молекуле мономера и т. д. Растущая молекула представляет собой свободный радикал, так как имеет на своем конце трехвалентный атом углерода. Последней стадией этого процесса является обрыв цепи и образование конечного продукта — полимерной молекулы.

Радикальная полимеризация протекает под воздействием света, различных излучений, тепла или в присутствии различных химических инициаторов, способных распадаться с выделением свободных радикалов. К ним принадлежат органические перекиси, гидроперекиси, диазоаминосоединения и т. п.

Есть еще один тип полимеризации — гидролитическая. Реакция протекает при участии воды или других веществ, имеющих подвижные гидроксильные группы, атомы водорода или других элементов (спирты, кислоты, амины и т. п.).

Для полимеризации необходимо наличие хотя бы следов воды, спирта и т. п. В качестве примера можно привести схему полимеризации формальдегида по Штаудингеру



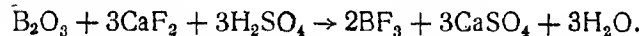
Получение диизобутилена по Бутлерову. Изобутилен, полученный из изобутилового спирта (см. стр. 116), взвешивается вместе с ампулой, в которой он находится, на технических весах, затем ампула охлаждается и вскрывается. После этого изобутилен перегоняется через охлаждаемый змеевик в другую ампулу, содержащую равный объем 60-процентной серной кислоты (уд. вес 1,5). Ампула запаивается, взбалтывается в течение нескольких часов на вибрационном аппарате или оставляется на несколько суток при периодическом взбалтывании. После растворения изобутилена густоватая прозрачная жидкость подвергается полимеризации путем постепенного нагревания до 100° в той же ампуле, защищенной сеткой, и выдерживания при этой температуре в течение пяти-шести часов. При этом выделяется слой полимера, по объему приблизительно равный взятому изобутилену.

Ампулу с полимеризатом охлаждают в снегу с солью; осторожно зажимают в зажим и подставляют пламя спиртовки или горелки под ее кончик. Размягченное стекло ломается, и газы,

содержащиеся в ампуле, выходят. После этого ампулу вскрывают, произведя надрез на кончике, и выливают содержимое в делительную воронку, где производят отделение полимера от кислоты. Полимер промывают водой и слабым раствором соды, после чего сушат и перегоняют. В полученном полимере определяют иодное и водородное число. Для более тщательного исследования с целью определения димеров и тримеров сырой полимеризат подвергают разгонке на колонке и определяют иодное и водородное числа по фракциям. При разгонке полимеризата отбирают следующие фракции: для димера изобутилена 100—110°, для тримера изобутилена 170—180°.

Полимеризация изобутилена в присутствии эфирата фтористого бора. Эфират фтористого бора представляет собой легкоподвижную бесцветную жидкость состава $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ с т. кип. 124°. Он получается насыщением сухого диэтилового эфира газообразным фтористым бором.

Для получения эфирата фтористого бора служит колба Вюрца емкостью 400 мл с присоединенными к ней двумя склянками Тищенко с концентрированной серной кислотой и затем двумя склянками с эфиром (по 50 мл), помещенными в холодную воду. В колбу Вюрца вносят 20 г B_2O_3 , 40 г CaF_2 и добавляют 200 г концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84) или олеума. Колбу нагревают до температуры несколько более высокой, чем та, при которой в первой склянке с серной кислотой появляется белый дымок фтористого водорода. При этом выделяется газообразный фтористый бор согласно уравнению



Фтористый бор, подсушенный в склянках с серной кислотой, проходит в склянки с эфиром до полного его насыщения (до момента появления в склянках пузырьков газа). Образуется эфират фтористого бора — жидкость состава $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ с т. кип. 124°. Опыт проводят в приборе, состоящем из шарикового холодильника, охлаждаемого водой, к одному концу которого припаян тройник для введения катализатора, помещения термометра и подачи изобутилена, а к другому — шариковый приемник с краном и тубусом.

Прибор устанавливают вертикально на штативе и заполняют шарики холодильника кусочками пемзы, пропитанными эфиратом бора. Перед прибором и в конце прибора устанавливают промывные склянки с небольшим количеством крепкой серной кислоты для наблюдения за скоростью проходящего газа.

Изобутилен из взвешенной ампулы медленно пропускают через прибор с катализатором. Для этого запаянную ампулу с непредельным углеводородом вскрывают, конец ампулы присоединяют к верхнему концу шарикового холодильника при помощи каучуковой трубки, а ампулу помещают в стакан с

теплой водой. Температуру водяной бани устанавливают в зависимости от скорости прохождения изобутилена через промывную склянку, не допуская большого проскока через выходную промывную склянку. После того как весь изобутилен пропущен через прибор с катализатором, спускают полимеризат из приемника прибора во взвешенную колбу и определяют выход полимеров, считая на пропущенное через прибор количество изобутилена. Исследование полимеризата производится, как в предыдущем опыте.

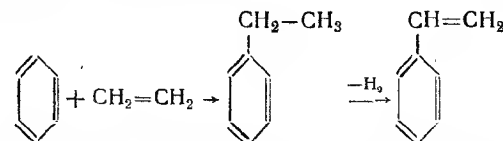
Полимеризация изобутилена над флоридином. В качестве катализатора полимеризации изобутилена может быть использован природный алюмосиликат флоридин, который имеет следующий примерный состав: SiO_2 — 55,3%, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ — 21,0%, $MgO + CaO$ — 4,3%, $K_2O + Na_2O$ — 1,9%, H_2O — 17,9%. Перед опытом флоридин активируется прокаливанием при 300° в течение двух часов, при этом он теряет около 12% воды, дальнейшая потеря воды делает его неактивным. Активированный флоридин должен сохраняться в хорошо закрытой посуде, иначе со временем, поглощая влагу из воздуха, он теряет свою активность.

Прибором для полимеризации служит трубка длиной в 10 см и диаметром 1,5 см, переходящая в трубку диаметром 0,6 см, соединенную с приемником. В более толстую трубку на слой стеклянной ваты насыпается слой флоридина высотой в 5—6 см и весом около 5 г. Трубка окружена водяной муфтой с температурой 10°.

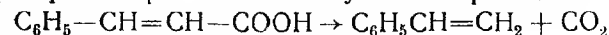
Газообразный изобутилен, пропускаемый через слой флоридина, тотчас же полимеризуется в смесь жидких полимеров, которые стекают в приемник. При полимеризации пропускаемого изобутилена температура флоридина настолько повышается (до 130—140°), что низшие полимеры отчасти испаряются и уносятся током изобутилена, отчасти диполимеризуются, во избежание чего и применяется внешнее охлаждение. Выход димера 40%.

§ 17. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА

Получение стирола. Стирол получается в промышленности дегидрированием этилбензола



В лаборатории стирол можно получить по реакции*



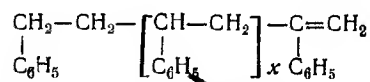
* Хиккенботтом. ОНТИ, 1939, стр. 272.

К 148 г коричневой кислоты, находящейся в круглодонной колбе на 250 мл, прибавляют 2 г гидрохинона и несколько кусочков пористой глиняной тарелки, после чего смесь подвергают медленной перегонке с дефлегматором, причем температура паров в верхней части дефлегматора не должна превышать 130°. Стирол, главная масса которого отгоняется ниже 120°, собирают в охлаждаемом приемнике, содержащем 0,5 г гидрохинона. По окончании реакции дестиллят смешивают с водой и снова перегоняют. Перегнавшийся стирол отделяют от воды, сушат хлористым кальцием и перегоняют в вакууме. Т. кип. 44–46° при 40 мм рт. ст., выход 40–42 г.

Стирол можно также получить из β-фенилэтилового спирта.* Для этого в перегонную колбу на 100 мл помещают 30,5 г β-фенилэтилового спирта и 10 г сплавленного едкого натра, разбитого на мелкие кусочки. Колбу осторожно нагревают до тех пор, пока не начнется выделение пузырьков и не наступит расслоения смеси на два резко обозначенных слоя. Тогда начинают медленно перегонять содержимое колбы, причем сначала отгоняется вода и верхний слой постепенно исчезает, затем перегоняется стирол, который собирают в приемник, содержащий 0,1 г гидрохинона. Полученный дестиллят высушивают небольшим количеством безводного хлористого кальция или сернокислого магния и затем перегоняют в вакууме.

Выход 20 г.

Строение полистирола может быть представлено в следующем виде:**



Получение полистирола. Полимеризация стирола проводится в пробирке длиной в 15 см, диаметром 2,5 см, куда помещается 20 г стирола, 0,2 г перекиси бензоила. Пробирка нагревается на водяной бане в течение 1–1,5 часов. Следует иметь в виду, что при проведении полимеризации стирола надо соблюдать большую осторожность, так как реакция может пойти очень бурно. За указанное время полимеризация заканчивается, и образуется стекловидный полимер полистирол. Полистирол растворим в бензоле и диоксане. Из этих растворов полистирол осаждается спиртом.

Полимеризацию стирола можно также осуществить эмульсионным методом. Для этого в склянку на 40–50 мл с хорошо притертой пробкой помещается 10 г стирола, 0,05–0,1 г перекиси бензоила и 10 мл раствора эмульгатора (примечание).

Склянка закрывается, пробка хорошо привязывается, и сосуд помещается в термостат, имеющий приспособление для механического встряхивания.

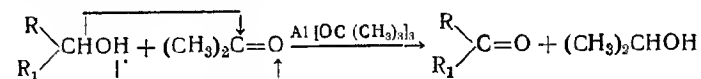
Полимеризацию ведут в течение восьми часов при 40–50° и непрерывном встряхивании. После завершения процесса эмульсионной полимеризации реакционная смесь представляет собой латекс. Его выливают в стакан и коагулируют, добавляя разбавленную уксусную кислоту до полного осаждения полимера. Осадок полимера отсасывают и сушат на воздухе.

Для очистки полистирола можно растворить в бензоле и осадить прибавлением метилового спирта.

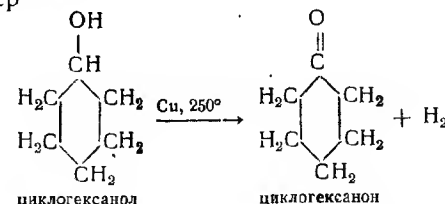
Примечание. В качестве эмульгатора применяется олеат аммония. Для его приготовления нейтрализуют определенную навеску олеиновой кислоты 25-процентным раствором аммиака и добавляют затем столько воды, чтобы получился 3–4 процентный раствор олеата аммония.

§ 18. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛБЕНЗИЛКЕТОНА (1-ФЕНИЛ-2-ПРОПАНОНА) ИЗ ФЕНИЛУКСУСНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ

Кетоны могут получаться разнообразными методами. Одним из методов является окисление вторичных спиртов различными окислителями. По Оппенгауэру, кетоны можно получать из вторичных спиртов в присутствии третичного бутилата алюминия и большого избытка ацетона. Ацетон в этом случае играет роль акцептора водорода



Реакция обычно протекает очень легко и дает хорошие выходы. Ее можно применять также и для непредельных спиртов, легко подвергающихся окислению в присутствии обычных окислителей. Кроме того кетоны можно получить дегидрированием вторичных спиртов. В данном случае пары вторичных спиртов пропускают над металлической медью при температуре 200–300°. Например

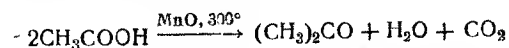


Широкое применение получили также методы получения кетонов из кислот. Пиролизом кальциевых солей кислот можно получить разнообразные кетоны. Эта реакция является общей.

* Ю. К. Юрьев. Практические работы по органической химии. Изд. МГУ, 1957, стр. 3–115, 90.

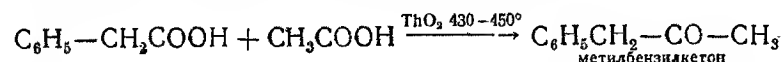
** A. J. Vogel. Practical organic chemistry. New York. 1956, p. 1015.

В некоторых случаях результаты улучшаются, если брать соли бария, марганца, тория или других металлов. Вместо того чтобы готовить сухую твердую соль, можно пропускать пары кислоты через нагретую трубку, наполненную окисью металла. Так, для каталитического превращения уксусной кислоты в ацетон применяют пемзу, пропитанную закисью марганца; пары кислоты проходят через каталитическую трубку и дают следующие продукты



При пиролизе смесей кислот реакция пройдет по трем направлениям, так как каждая кислота может подвергаться разложению независимо друг от друга и, кроме того, они могут реагировать друг с другом. При этом получается смесь трех кетонов, поэтому данный метод применяют лишь в тех случаях, когда другими методами получить смешанный кетон трудно.

Этим способом можно довольно хорошо получить метилбензилкетон, пропуская по каплям смесь фенилуксусной кислоты и двух эквивалентов уксусной кислоты через нагретую трубку с окисью тория на пемзе в качестве катализатора



Уксусная кислота, как более дешевый компонент, берется в избытке. В качестве побочных продуктов образуется ацетон, который легко удаляется благодаря его низкой температуре кипения, и дибензилкетон $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ со значительно большей, чем у метилбензилкетона, температурой кипения (200° при 21 мм рт. ст.). Метилбензилкетон выделяется из конденсата фракционированием (т. кип. 110—115° при 21 мм рт. ст.).

Приготовление катализатора. Кусочки пемзы размером с горошину в количестве, достаточном для наполнения трубки, обрабатывают некоторое время горячей концентрированной азотной кислотой, а затем тщательно промывают горячей дистиллированной водой. В фарфоровой чашке пемзу (180 мл) смешивают с раствором 40 г кристаллического азотнокислого тория ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) в 100 мл воды, и раствор выпаривают до суха при частом перемешивании, для того чтобы обеспечить равномерное распределение соли. Пропитанную пемзу прокаливают на горелке Бунзена до полного разложения нитрата. На пемзе откладывается около 15 г двуокиси тория.

Методика работы. Реакция проводится в обыкновенной каталитической установке. Реактором служит тугоплавкая трубка длиной 90 см и диаметром 2 см. Вся середина трубки (60 см)

заполнена катализатором — двуокисью тория на пемзе. Печь нагревают до 430—450° и через трубку пропускают ток углекислого газа, поступающего через боковой отвод в рогатом форштосе. Углекислый газ предварительно пропускают через промывную склянку с концентрированной серной кислотой для осушки и для определения скорости пропускания газа. В капельную воронку помещают смесь 70 г фенилуксусной кислоты (т. пл. 77—79°) и 60 г ледяной уксусной кислоты и этот раствор приливают со скоростью 12—15 капель в минуту. Прибавление всего количества смеси занимает шесть часов. После этого в капельную воронку наливают 10 мл ледяной уксусной кислоты, которую также пропускают через трубку для того, чтобы вытеснить продукты реакции. Дистиллят состоит из слегка флуоресцирующей светло-бурой маслянистой жидкости и водного слоя; оба слоя обрабатывают 150 г смеси льда и воды и подщелачивают на лакмус небольшим избытком 50-процентного раствора едкого натра.

Маслянистый слой отделяют, а водный слой извлекают бензолом порциями по 50 мл. Бензолные вытяжки соединяют вместе с маслянистым слоем и растворитель отгоняют. После дробной перегонки в вакууме получают 45—50 г фракции, отвечающей метилбензилкетону (т. кип. 110—120° при 21—22 мм рт. ст.), остаток представляет собой дибензилкетон. После повторной перегонки главной фракции получают 37—45 г 55—65% теоретического выхода метилбензилкетона (т. кип. 110—115° при 21—22 мм рт. ст.).

Для дальнейшей очистки кетон можно превратить в его бисульфитное соединение, последнее промыть эфиром, разложить бикарбонатом натрия и перегнать продукт с водяным паром.

Из щелочного раствора, если его подкислить серной кислотой, можно выделить около 10—15% фенилуксусной кислоты в виде масла, которое при охлаждении медленно кристаллизуется.

Если предполагается провести несколько опытов, катализатор следует регенерировать после каждого опыта, для чего в течение трех часов через реакционную трубку пропускают воздух, постепенно повышая при этом температуру до 550°.

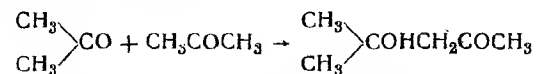
Пользуясь той же методикой, примерно с тем же выходом можно получить следующие кетоны: этилбензилкетон из фенилуксусной кислоты и пропионовой кислоты, метил-β-фенилэтилкетон из гидрокоричной и уксусной кислоты и этил-β-фенилэтилкетон из гидрокоричной и пропионовой кислот, метилпропилкетон из масляной и уксусной кислот.

§ 19. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТОНА

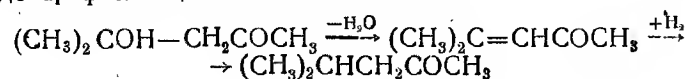
Направление реакций конденсации ацетона определяется характером катализатора. В присутствии щелочного катализа-

тора происходит конденсация двух или трех молекул ацетона, а под действием кислотного — трех молекул.

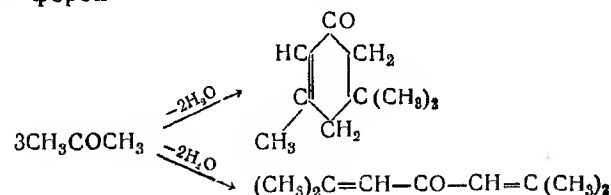
В присутствии щелочи конденсация проходит с образованием диацетонового спирта



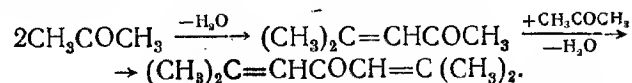
Степень превращения ацетона при этой реакции невелика. При конденсации ацетона в паровой фазе в присутствии твердых щелочных катализаторов $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др. диацетоновый спирт получается с хорошими выходами, под действием дегидрирующих агентов (иода) он легко превращается в окись мезитила. При гидрировании в мягких условиях окись мезитила может быть превращена в метилизобутилкетон, который является ценным растворителем для лакокрасок и используется для денарафинизации смазочных масел



В более жестких условиях щелочной конденсации из трех молекул ацетона образуется циклический кетон-изофорон и одновременно при этом получается его изомер с открытой цепью — форон



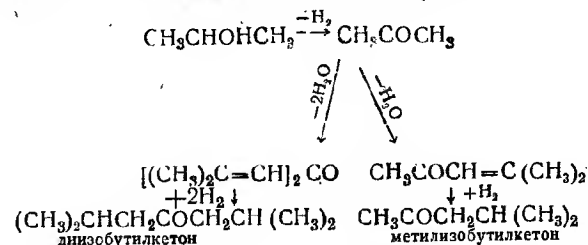
В кислой среде основным продуктом конденсации ацетона является форон. В этой реакции в качестве промежуточного продукта образуется окись мезитила, которая в дальнейшем взаимодействует с третьей молекулой ацетона



В присутствии концентрированной серной или соляной кислоты три молекулы ацетона также вступают в конденсацию, и в этом случае главным продуктом реакции является мезитилен-1,3,5-триметилбензол. При исследовании парофазной каталитической конденсации ацетона в присутствии водорода на медном активированном катализаторе установлено образование метилизобутилкетона. Оптимальными условиями для его образования являются температура 300—325° и объемная скорость 500—

600 час⁻¹. Выход метилизобутилкетона в этих условиях составляет 25—30% или 70—75% от теоретического, считая на про-реагировавший ацетон. Наряду с метилизобутилкетон в этих условиях в значительных количествах образуется и диизобутилкетон.*

Каталитическое превращение изопропилового спирта в метилизобутилкетон идет в тех же условиях, что и для ацетона, но при этом исключается необходимость подачи водорода в реакцию. Выход метилизобутилкетона составляет 60—65% от теоретического. Превращение изопропилового спирта и ацетона в высшие кетоны можно представить следующей схемой:



Приготовление катализатора. Для получения метилизобутилкетона из ацетона и водорода или из изопропилового спирта в паровой фазе рекомендуется использовать медный осажденный катализатор, активированный добавками 5% ThO_2 и 5% Al_2O_3 . Такой катализатор готовится следующим образом: 485 г (2 моля) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в двух литрах дистиллированной воды, добавляют в раствор 18 г $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 33 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Полученный раствор нагревают до кипения и быстро, при энергичном перемешивании, производят осаждение раствором едкого натра (1:2). Раствор доводится до слабощелочной реакции по фенолфталеину.

Полученный осадок отмывается декантацией горячей водой от азотнокислых солей, а затем катализатор переносится на воронку Бюхнера и промывается водой. Конец отмывки от солей устанавливают качественной пробой на содержание NO_3^- в промывных водах по реакции с дифениламином в крепкой серной кислоте. Отмытый катализатор отжимается и подсушивается при температуре не выше 90°, а затем формируется в виде небольших брикетиков и сушится при температуре 150°. Выход катализатора — примерно 160 г. Высушенный катализатор измельчается, отсеивается от пыли и загружается в реакционную трубку для восстановления и ведения опытов.

Конденсация ацетона в метилизобутилкетон. Каталитическое превращение ацетона в присутствии водорода в паровой фазе проводится на лабораторной установке, схема которой

* Б. А. Болотов, Б. Н. Долгов и др. ЖПХ, 31, 903, 1958.

представлена на рис. 1. В реакционную трубку, внутренний диаметр которой 25 мм, загружается примерно 130 мл высушенного катализатора. Собранный аппарат проверяется на герметичность, продувается водородом, после чего приступают к восстановлению катализатора. Реакционную трубку с катализатором нагревают при небольшом токе водорода до 190—200°. После достижения указанной температуры нагрев печи сильно уменьшается и затем совсем выключается. Необходимая для восстановления температура 260—285° достигается в дальнейшем поддержанием определенной скорости подачи водорода к восстанавливаемому катализатору. Контроль за температурой восстановления осуществляется термпарой, которая свободно может передвигаться в кармане в вертикально установленной реакционной трубке через весь слой катализатора. Восстановление катализатора начинается с верхних слоев, и максимальная температура наблюдается в том слое катализатора, где идет его восстановление. Плавнo двигая термпару, можно непрерывно следить за температурой и регулировать ее скоростью подачи водорода. Конец восстановления определяется по резкому падению температуры, сопровождающемуся началом проскока подаваемого водорода. Применение для замера температуры движущейся термпары исключает возможность местных перегревов и обеспечивает получение высокоактивного катализатора для реакций конденсаций.

После восстановления уже готовый для проведения реакции конденсации катализатор уменьшается в объеме на 25—30%, по сравнению с первоначальным, поэтому перед работой определяется его истинный объем путем замера длины слоя в реакционной трубке. В зависимости от полученного объема катализатора и заданной объемной скорости производится расчет подачи ацетона и водорода или изопропилового спирта. При объеме катализатора 100 мл, при молярном отношении ацетона и водорода 1:1 и объемной скорости 300 час⁻¹ на основании формулы (4) подача ацетона будет равна 48,5 мл/час, а водорода — 15 л/час.

Оптимальными условиями для получения метилизобутилкетона из ацетона и водорода являются температура 300—305° и объемная скорость 250—300. Для установления определенного режима (температура и объемная скорость) реакционную трубку предварительно нагревают до 280—290° при небольшой подаче водорода (5—7 л/час), после чего начинают подавать исходные вещества в заданных количествах. Температура в реакторе постепенно повышается до 300—305°, полученные при этом продукты реакции не собираются. По достижении устойчивого режима работы начинается опыт. Отмечается объем ацетона в бюретке и водорода в газометре, и в систему включается новый газометр для сбора газа. Опыт ведется в течение 2—2,5 часов, конденсат собирается, и количество его опреде-

ляется взвешиванием. Конденсат содержит 10—15% водного слоя, в котором содержится некоторое количество растворенного ацетона. Водный слой отделяется, а оставшийся конденсат сушится (Na₂SO₄) и подвергается ректификации на колонке с целью выделения метилизобутилкетона.

Каталитическое превращение изопропилового спирта в метилизобутилкетон. Оптимальными условиями для получения кетона из изопропилового спирта над медным катализатором являются температура 300—325° и объемная скорость 125—150 (подача спирта 43—50 мл/час). В конденсате, кроме метилизобутилкетона и воды (15—20%), содержится значительное количество ацетона. Полученные конденсаты, отделенные от воды и высушенные, подвергают разгонке на колонке на ряд фракций (табл. 13).

Таблица 13

Состав фракций			
№ фракции	Температура отбора фракций, °С	Предполагаемый продукт	Температура кипения предполагаемого продукта, °С
1	56—60	Ацетон	56,0
2	60—82	Промежуточная	—
3	82—100	Азеотроп метилизобутилкетона с 24,3% воды	87,8
4	110—122	Метилизобутилкетон	117
5	160—170	Диизобутилкетон	168
6	Остаток	Высшие кетоны	—

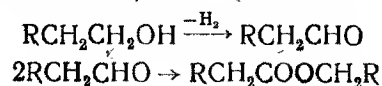
Фракция 3, содержащая воду, отделяется от нее и присоединяется к основной фракции метилизобутилкетона. Во время вторичной перегонки отбирают те же фракции, но при этом основную фракцию — метилизобутилкетон — отбирают в интервале 114—119°. Выход метилизобутилкетона — примерно 25% в пересчете на исходный ацетон или изопропиловый спирт.

§ 20. ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И КЕТОНОВ ИЗ ПЕРВИЧНЫХ СПИРТОВ

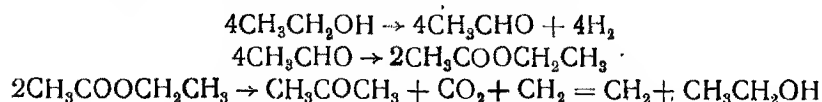
Первичные спирты в присутствии щелочей или других катализаторов превращаются по реакции Гербе в диспирты, т. е. в спирты удвоенного молекулярного веса. В основе этого интересного процесса лежат сложные превращения, связанные с реакциями дегидрирования, альдольной конденсации, дегидратации и гидрированием полученных продуктов.

Последующие работы в области изучения реакций каталитических превращений первичных спиртов позволили открыть новый метод сложноэфирной конденсации спиртов (бескислотная

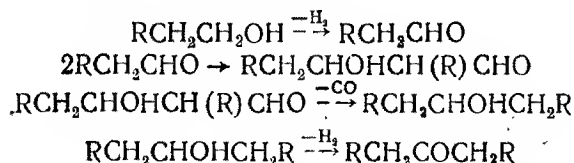
этерификация), заключающийся в непосредственном превращении первичных спиртов над медными активированными катализаторами в соответствующие сложные эфиры.* Было высказано предположение, что промежуточным продуктом в этой реакции является альдегид, который путем последующей конденсации превращается в сложный эфир (реакция, сходная с реакцией В. Е. Тищенко):



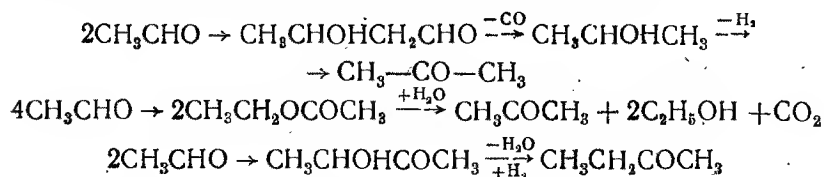
В 1935 г. М. Я. Коган с сотрудниками разработал каталитический метод прямого получения ацетона из этилового спирта над различными окисными катализаторами при температурах 300—450°. Обосновывая пути процесса, они предположили, что реакция протекает через промежуточное образование альдегида и сложного эфира по следующей схеме:



В 1941 г. Комаревский, Колёй и др. предложили метод получения кетонов из различных первичных спиртов и их бинарных смесей над Cr_2O_3 при температуре 400—450° и очень малых объемных скоростях (О.С. = 10—15). Авторами был предложен следующий механизм процесса:



В. Н. Ипатьев и Н. А. Клюквин предположили, что ацетальдегид вступает в следующие реакции конденсации:



Исследования, проведенные с медными активированными ThO_2 и Al_2O_3 катализаторами, показали, что бескислотная этерификация является звеном в цепи интересных реакций превра-

щения первичных спиртов, направление которых при одном и том же катализаторе определяется изменением температуры. При температурах 250—275° основным продуктом реакции являются сложные эфиры, выход которых в пересчете на исходный спирт достигает 40—60%. Повышение температуры реакции до 350° резко снижает образование сложного эфира и увеличивает выход симметричного кетона, который при 325—350° составляет 45—55%. Наблюдаемые изменения указывают на появление новой функции катализатора. На его поверхности вместо имеющей место при низких температурах реакции сложноэфирной конденсации альдегида при температурах выше 300° наблюдаются реакции типа альдольного уплотнения, ведущие к образованию кетонов.

Первичные спирты изостроения, как, например, изобутиловый и изоамиловый, превращаются в кетоны при температуре на 100° выше, чем спирты нормального строения. Выход диизопропилкетона и диизобутилкетона при температурах 425—450° составляет 40—50% в пересчете на исходный спирт.

Из бинарных смесей первичных спиртов в определенных температурных условиях могут быть получены три различных кетона: два симметричных и один несимметричный кетон. Наибольший выход несимметричного кетона получается при отношениях исходных спиртов 1:1. Увеличение отношения в пользу одного из спиртов ведет к повышению выхода соответствующего симметричного кетона.

Для получения сложных эфиров или кетонов из первичных спиртов могут служить медные осажденные, активированные ThO_2 и Al_2O_3 катализаторы. Катализатор, содержащий 10—20% ThO_2 , является лучшим для проведения реакции кетонизации первичных спиртов. Приготовление и подготовка (восстановление) медного катализатора для работы, а также методика проведения опыта были описаны на стр. 147.

Получение сложных эфиров: бутилбутирата и изобутил-изобутирата. Оптимальными условиями для получения сложных эфиров методом бескислотной этерификации на примере н-бутилового и изобутилового спиртов являются температура 250—275°, объемная скорость 150—160 и молярное отношение водорода к исходному спирту 1:1. Водород подается для лучшего очищения поверхности катализатора. В качестве исходных веществ для работы берут высушенные и перегнанные первичные спирты: н-бутиловый (т. кип. 116—118°) и изобутиловый (т. кип. 106—108°). Подача спирта и водорода при заданной О.С. = 150 и при объеме восстановленного катализатора 100 мл будет соответственно составлять 30—31 мл/час и 7—7,5 л/час. Опыт продолжается 3,5—4 часа, при этом получается 95—100 г конденсата (выход 95—98%), в котором содержится 55—60% соответствующего сложного эфира. Кроме сложного эфира в конденсате находится 5—10% альдегида, 0—5% кетона и 30—35% непрореагиро-

* Б. Н. Долгов, М. М. Коттон, „ЖОХ“, 6, 1444, 1457, 1936.

вавшего спирта. После отделения сложного эфира альдегид и спирт могут быть вновь возвращены в реакцию. Газ, получающийся в процессе каталитического превращения первичных спиртов в сложные эфиры, состоит на 95—98% из водорода.

Конденсат после осушки $MgSO_4$ или Na_2SO_4 (прокаленным) подвергается разгонке на несколько фракций (табл. 14).

Таблица 14

Характеристика фракций			
Предполагаемый состав фракций	Температуры кипения фракций, полученных превращением спиртов		Примечание
	н-бутилового	изобутилового	
Альдегид	65—78°	60—70°	Масляный альдегид, темп. кип. 75,7°, азеотропная смесь с водой, темп. кип. 68°
Спирт	94—120	100—110	
Кетон	140—148	120—128	
Сложный эфир	162—168	145—150	Бутилбутират, темп. кип. 164°; изобутилизобутират темп. кип. 147,8°
Остаток	выше 170	выше 150	

Фракция, содержащая сложный эфир, подвергается анализу. Количество сложного эфира определяется омылением спиртовым раствором 0,1 н. КОН и вторичной фракционной разгонке с целью выделения эфира в более чистом виде. Выход сложного эфира бутилбутирата или изобутилизобутирата составляет 45—50 г.

Получение симметричных кетонов дипропилкетона и диизопропилкетона из н-бутилового и изобутилового спиртов. Для получения кетонов из спиртов нормального строения необходимо, чтобы температура была 325—350°, О. С. = 150—160 и молярное отношение водорода к спирту 1:1, а для спиртов изостроения (изобутиловый спирт) температура должна быть 425—450°. Подача исходных веществ при 100 мл восстановленного катализатора составляет 30—31 мл/час спирта и 7—7,5 мл/час водорода. Опыт проводят в течение четырех часов, за это время получается 75—80 г конденсата, который содержит 65—70% соответствующего кетона. Кроме кетона в конденсате содержится альдегид, сложный эфир и спирт в количествах 5—10%. Конденсат разгоняется на колонке, и отбираются фракции, приведенные в табл. 14. Кетонная фракция анализируется на содержание кетона гидроксиламинным методом и идентифицируется температурой плавления семикарбазонов. Широкоую фракцию кетона подвергают вторичной фракционной разгонке и выделяют кетоны в чистом виде: дипропилкетон (т. кип. 141—144°, выход 45—50% на исходный спирт) или диизопропилкетон (т. кип. 123—125°, выход 50—55% на исходный спирт).

Получение несимметричного кетона изопропилизобутилкетона из смеси первичных спиртов изобутилового и изомилового. Смешанный кетон получают из спиртов изостроения над медным активированным катализатором при температуре 425—450°, О. С. = 150 и эквимолекулярном отношении спиртов. Подача смеси спиртов и водорода при заданной объемной скорости на 100 мл восстановленного катализатора будет соответственно составлять 33—34 мл/час и 7—7,5 мл/час. При продолжительности опыта четыре часа получается 70—75 г конденсата. В конденсате, полученном при температуре 425°, полностью отсутствуют сложные эфиры и лишь в незначительных количествах присутствуют альдегиды и спирты (7—15%). В конденсате содержатся три кетона: диизопропилкетон, диизобутилкетон и изопропилизобутилкетон, суммарный выход которых достигает 42—44% в пересчете на исходную смесь спиртов. В заданных условиях выход смешанного кетона — изопропилизобутилкетона составляет 20—23% на исходную смесь.

Полученный конденсат подвергают разгонке на колонке и отбирают фракции кетонов в следующих интервалах: для диизопропилкетона 120—128°, для изопропилизобутилкетона 142—150° и для диизобутилкетона 165—172°. Основная фракция смешанного кетона вторично перегоняется и отбирается в интервале 145—149° (по литературным данным т. кип. 146—148°; $n_D^{20} = 1,4089$; $d_4^{20} = 0,8122$), выход кетона 23—25 г.

ЛИТЕРАТУРА

- Андрианов К. А. Кремнеорганические соединения. М., Госхимиздат, 1955, стр. 78, 96.
 Баллод А. П., К. В. Тончиева. „Успехи химии“, 20, 161, 1951.
 Битепаж Ю. А. „ЖОХ“, 17, 199, 1947.
 Болотов Б. А. и др. „ЖПХ“, 31, 903, 1958.
 Болотов Б. А., Б. Н. Долгов. Авторское свидетельство № 981414 от 16 I 1952.
 Болотов Б. А., Б. Н. Долгов и др. „ЖПХ“, 28, 299, 414, 516, 1184, 1955; 30, 131, 286, 1957.
 Бутлеров А. М., В. Горяйнов. „ЖРХО“, V, 302, 1873.
 Бутлеров А. М. Избранные работы по органической химии. Изд. АН СССР, 1951, стр. 335.
 Введенский А. А. Термодинамический расчет процессов топливной промышленности. Гостоптехиздат, 1949, стр. 103, 333, 353.
 Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии. М., ИЛ, 1950.
 Вернадский В. И. Очерки геохимии, ОНТИ, 1934, стр. 108, 117.
 Вернадский В. И. и С. И. Курбатов. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. ОНТИ, 1937, стр. 234—242.
 Willstätter. „Ber“, 45, 1471, 1912; 54, 113, 1921.
 Гаттерман-Виланд. Практические работы по органической химии. Госхимиздат, 1948, стр. 246.
 Hanch C. „Chem. Rev.“, 53, 353, 1953.
 Гензель В. Сб.: „Катализ в органической химии“. ИЛ, 1953, стр. 164.
 Гольдштейн. Химическая переработка нефти. ИЛ, 1952.
 Huntress E. H. and S. R. Mulliken. Identification of pure organic compounds. New York, 1946, p. 531.
 Guerbet. „C. r.“, 128, 511, 1899; 132, 207, 685, 1901.

Демеитьева М. И. Анализ углеводородных газов. М., Гостоптехиздат, 1955, стр. 104, 110, 116.

Долгов Б. Н. Катализ в органической химии. Гостехиздат, 1949, стр. 318, 393.

Долгов Б. Н. Кремнеорганические соединения. М., Госхимиздат, 1933, стр. 25.

Долгов Б. Н. и С. А. Бнатов. ЖОХ, 29, № 2, 1959.

Дорошевский А. Т. Физико-химические свойства водноспиртовых растворов, 1911, стр. 53.

Елович С. Ю. и Г. М. Жаброва. Теоретические основы гидрирования жиров. Изд. АН СССР, 1949.

Зелинский Н. Д. Избранные труды, т. I. Изд. АН СССР, стр. 505, 507; т. II, стр. 150—155.

Ipatieff V. N. „Ber.“, 34, 9596, 1901.

Ipatieff V. N., N. A. Kluckin. „Ber.“, 58, 4, 1925.

Исагулянц В. И. и Г. М. Егорова. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. Гостопиздат, 1949, стр. 96, 102, 179, 217.

Kagan M. J., I. J. Soboleff, G. D. Lubarsky. „Ber.“, 63, 1140, 1935.

Казанский Б. А. и А. Ф. Платэ. „ЖОХ“. VII, вып. 2, 328, 1937.

Каржев В. И., М. Г. Северьянова, А. Н. Сизова. „Хим. тв. топли.“, VII, 282, 559, 1936.

Коршак В. В. Методы высокомолекулярной органической химии, т. I. Изд. АН СССР, 1953, стр. 124, 125, 147, 152, 164, 184, 339—384.

Кренцель Б. А. Основы синтеза алифатических спиртов из нефтяных углеводородов. Изд. АН СССР, 1934.

Kraus S., W. Nelson. „J. Am. Chem. Soc.“, 56, 195, 1934.

Лебедев С. В. „ЖРХО“, 48, 1002, 1916; Жизнь и труды, 1938, стр. 281, 331.

Левина Р. Я. Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов. Изд. МГУ, 1949, стр. 14, 29.

Миессеров К. Г. „УХ“, 22, 279, 1953.

Молдавский Б. Л., Г. Д. Камушер. ДАН СССР, X, № 9, 343, 1936.

Наметкин С. С. Избранные труды. Изд. АН СССР, 1949.

Облад А., Г. И. Милликен. Сб.: Катализ в органической химии. ИЛ, 1953, стр. 185.

Органические реакции, ИЛ, 1953, стр. 235.

Partington I. R., S. C. Tweegy. Calculation physical chemistry. 1928, p. 3.

Прянишников И. Д. Практикум по органической химии. Госхимиздат, 1947, стр. 87.

Price F. P. „J. Am. Chem. Soc.“, 69, 2601, 1947.

Radzivanovsky. „Ber.“, 27, 3235; 28, 1137.

Реутов О. А. Теоретические проблемы в органической химии. Изд. МГУ, 1956.

Реформатский А. И. „ЖРХО“, 33, 154, 1901.

Сабатье П. Катализ в органической химии. М.—Л., ОНТИ, 1932.

Синтезы органических препаратов, т. 2. ИЛ, 1949, стр. 313, 464.

Слитник Ф. Мономеры, ИЛ, 1951, стр. 90.

Топчиева К. В., Т. М. Панченков. ДАН СССР, 74, 1109, 1950.

Фокин С. А. „ЖРХО“, 38, 419, 1906; 39, 607, 1907; 40, 276, 1908.

Vogel A. I. Text-Book of practical organic chemistry. London, 1956, p. 1025.

Whitmor F. C., F. W. Pietruca, L. H. Sommer. „J. Am. Chem. Soc.“, 69, 108, 1947.

Хиккенботтон. Реакции органических соединений. М., ОНТИ, 1939.

Хорсли Л. Таблицы азеотропных смесей. ИЛ, 1951, стр. 277.

Штаудингер Г. Высокомолекулярные органические соединения Л., ОНТИ, 1935, стр. 254.

Шуйкин Н. И. и Э. А. Федёр. „ЖПХ“, 7, 1192, 1934.

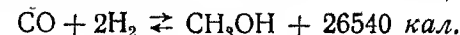
Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии, вып. I и II. Изд. МГУ, 1957.

ГЛАВА V

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

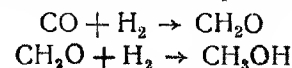
§ 1. СИНТЕЗ МЕТАНОЛА ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

Синтез метанола из окиси углерода и водорода под давлением протекает по реакции



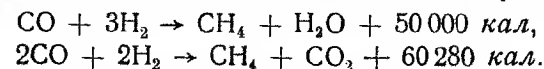
Термодинамически рассчитано, что при обычном давлении можно получить лишь 2% метанола, а при давлении 68 ат и температуре 300° выходы могут достигнуть 100%. Однако получающиеся на практике выходы метанола сильно отличаются от расчетных, поэтому для их увеличения применяют давления порядка 150—300 ат.

Механизм реакции образования метанола, несмотря на ее принципиальную простоту, нельзя считать окончательно установленным. Принято считать, что процесс идет в две стадии



Присутствие в полученном конденсате CH_2O лишь в ничтожных количествах вызывает сомнение в правильности указанного механизма. Возможно, однако, что образовавшийся формальдегид под давлением с большой скоростью превращается в метанол. Синтез метанола под давлением протекает гладко: образуется конденсат, содержащий 95—99% метанола. Состав газовой фазы в процессе синтеза постепенно изменяется за счет обогащения ее примесями: N_2 , CO_2 , CH_4 и $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$.

При отклонении от оптимальных условий синтеза, в частности снижении давления, возникают побочные реакции



Катализаторы для синтеза метанола. Для синтеза метанола предложено очень много катализаторов, но наиболее актив-

ными и употребительными являются цинк-хромовые. Применяли и медные катализаторы, но цинк-хромовые получили более широкое распространение благодаря их высокой активности и нечувствительности к отравлению. Б. Н. Долгов и А. З. Карпов предложили ряд активных катализаторов $4\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $8\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $8\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$, на которых выход метанола при температурах $380-390^\circ$ и давлении 250 ат достигает $1300-1400 \text{ мл}$ на 1 л катализатора в час.

Влияние различных факторов на синтез метанола. Основными факторами, от которых зависит выход метанола являются: температура, давление, объемная скорость и состав исходной газовой смеси ($\text{CO}:\text{H}_2$) и содержание в ней инертных примесей. В табл. 15 приведен процент превращения окиси углерода

Таблица 15

Влияние давления и температуры на превращение CO в метанол

Влияние давления при температуре 300°		Влияние температуры при $p = 1000 \text{ ат}$	
ат	конверсия CO , %	$^\circ\text{C}$	конверсия CO , %
200	6	300	74
400	13	330	37
800	30	360	31
1000	37	400	0

и водорода в метанол в зависимости от температуры и давления.

Экспериментально установлено, что объемная скорость и связанное с ней время контакта также сильно влияют на выход метанола. При увеличении O. C. равновесная концентрация получающегося метанола снижается, а общие выходы метанола с единицы объема катализатора в циркуляционной системе растут за счет увеличения количества циклов в час. (табл. 16).

Таблица 16

Влияние объемной скорости на выход метанола

O. C.	Время контакта, сек	Выход метанола с 1 л катализатора, мл/час
2400	150	170
9000	40	327
18 000	20	375
36 000	10	750

Соотношение газов в исходной смеси для синтеза метанола должно быть близко к стехиометрическому ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$), однако увеличение отношения от $1:2$ до $1:4$ отрицательного влияния не оказывает. Повышение количества окиси углерода в реакционном газе снижает выход конденсата и повышает в нем содержание синтольных примесей. Накопление в циркуляционном газе N_2 , CH_4 и CO_2 уменьшает парциальные давления CO и H_2 и понижает выход метанола, причем накопление углекислоты менее резко отражается на выходе, так как она частично конвертируется в окись углерода. Получаемый конденсат в зависимости от условий может быть окрашенным или

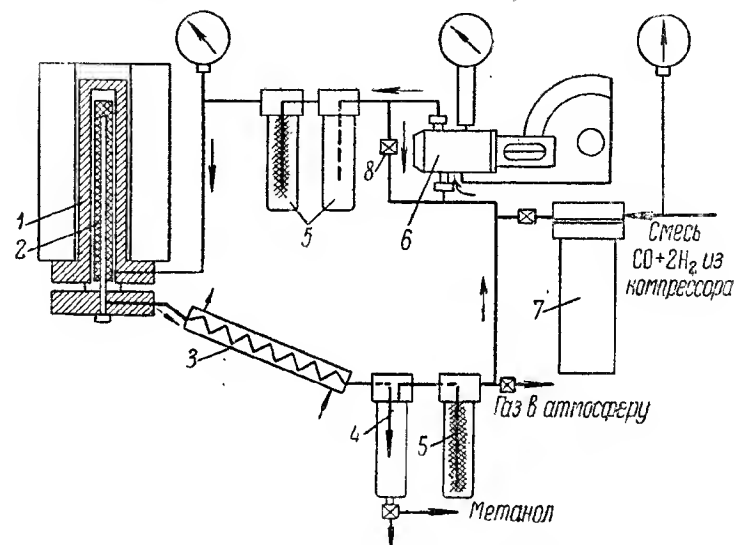


Рис. 40. Схема установки для синтеза метанола.

бесцветным, он обладает специфическим запахом сивушного масла и при содержании $92-98\%$ метанола имеет плотность $d_4^{20} = 0,820 - 0,805$.

Аппаратура. Синтез метанола из окиси углерода и водорода осуществляется на циркуляционной установке под давлением $150-250 \text{ ат}$. Установка (рис. 40) состоит из реактора 1, обогреваемого снаружи электропечью 2, холодильника 3 и сепаратора 4 для реакционных продуктов, циркуляционного насоса 6, маслоотделителя и нескольких фильтров 5.

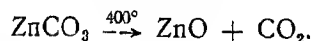
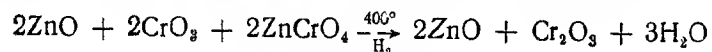
Исходная газовая смесь $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ из компрессора под давлением $200-250 \text{ ат}$ поступает в промежуточный дозер 7, из которого периодически подается в реактор. Пройдя по кольцевому зазору между стенкой реактора и катализаторной ка-

мерой, газ нагревается до температуры реакции (380—400°) и поступает в каталитическую зону, откуда реакционные пары и газы выходят из реактора через холодильник 3 в приемник 4. Конденсат отделяется от газа в сепараторе 4 и периодически выпускается через вентиль. Из сепаратора через фильтр 5 газовая смесь засасывается циркуляционным насосом 6 и, пройдя маслоуловитель 5, вновь возвращается на реактор.

Объемная скорость, которая рассчитывается по формуле $O. C. = \frac{V_r}{V_k}$, по желанию может быть уменьшена при помощи байпаса 8, позволяющего газу частично возвратиться на линию поступления его в насос.

Реактор изготавливается из нержавеющей стали ЭА1Т и имеет внутреннюю каталитическую камеру, в которой помещается 200—250 мл катализатора. Устройство реактора представлено на рис. 41. По центру реактора находится карман, в котором помещена двухточечная хромель-алюмелевая термопара.

Приготовление катализатора. Цинк-хромовые катализаторы состава $4ZnO \cdot Cr_2O_3$ и $8ZnO \cdot Cr_2O_3$ готовятся из ZnO или $ZnCO_3$ затиранием с рассчитанным количеством Cr_2O_3 при добавке небольшого количества воды до получения тестообразной массы. Полученный хромат после формовки и сушки загружается в реактор и в течение двух-трех часов обрабатывается реакционной газовой смесью при давлении 150—200 ат и температуре 350—400°, причем $ZnCO_3$ и $ZnCrO_4$ разлагаются



Методика работы. После подготовки катализатора из дозера в установку подается готовая газовая смесь и устанавливается давление не выше 150 ат. Включается обогрев, и температура в реакторе поднимается до 360—380° (температура корпуса реактора 400—410°). После установления заданной температуры открываются вентили и включают в работу циркуляционный насос. Действие насоса проверяется перекрытием вентилей на линии к реактору. Последний устанавливается в таком положении, чтобы давление в насосе было на 10—20 ат выше давления в реакторе. Момент включения насоса в работу считают началом опыта и через каждые 15 минут производят записи наблюдений в журнале.

При работе установки необходимо поддерживать достаточное охлаждение в холодильнике, в сепараторах и в циркуляционном насосе.

В процессе синтеза строго соблюдаются заданные условия: температура 360—380°, давление процесса 150—200 ат. При снижении в реакторе давления на 15—20 ат производится до-

бавление газовой смеси до заданного давления из дозера или подкачкой циркуляционным насосом при обязательной отметке в журнале изменения давлений в реакторе. Выпуск сырья-метанола из сепаратора производится через каждые полчаса. Продолжительность опыта 1,5—2 часа. По окончании опыта выключают обогрев и циркуляционный насос, отбирается проба газа из реактора. На газоанализаторе ВТИ определяется состав газа.

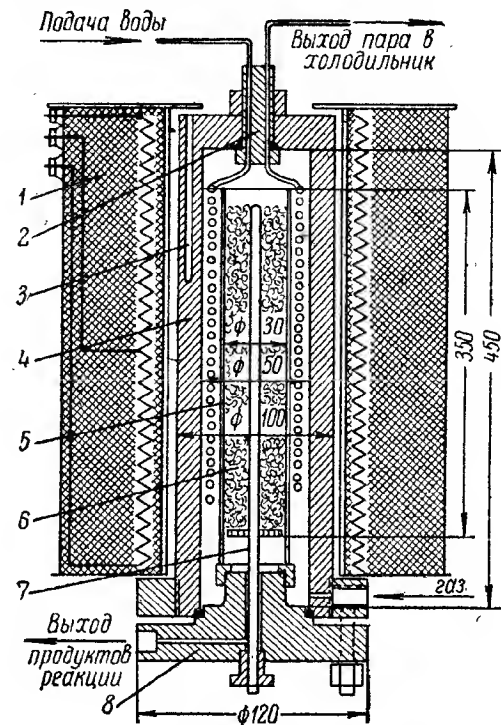


Рис. 41. Реактор для синтеза метанола.

1 — электропечь; 2 — вход холодильника во внутрь реактора; 3 — карман в корпусе реактора для термопары; 4 — корпус реактора; 5 — каталитическая камера; 6 — катализатор; 7 — карман для термопары в каталитической камере; 8 — крышка реактора.

Собранный конденсат взвешивается, и определяется примерный выход сырья и процент конверсии в пересчете на израсходованное количество газовой смеси. Теоретически на 1 кг метанола надо затратить 0,7 м³ СО и 1,4 м³ Н₂, т. е. 2,1 м³ смеси при отношении СО:Н₂ = 1:2.

Удельный вес сырья метанола определяется при помощи набора ареометров и устанавливается процентное содержание метанола в сырье по табличным данным (см. приложение 10).

Полученный сырец перегоняется на ректификационной колонке, устанавливается выход чистого метанола и определяется показатель преломления на рефрактометре типа Аббе.

По литературным данным метанол имеет следующую характеристику: мол. вес 32,0; т. кип. 64,65°; $d_4^{20}=0,7915$; $d_4^{15}=0,7960$; $n_D^{15}=1,3306$.

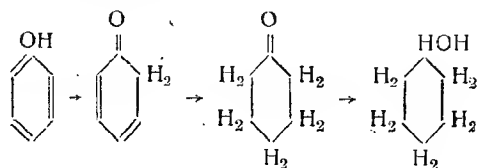
§ 2. ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНОЛА В ЦИКЛОГЕКСАНОЛ

Отдельные реакции гидрирования непредельных органических соединений были известны в XIX в., но гидрирование, как общий каталитический метод присоединения водорода, стало возможным лишь после открытия Сабатье каталитических свойств никеля. Получение циклогексанола гидрированием фенола было осуществлено впервые в 1903 г. Сабатье и Сандерен. Метод заключался в том, что пары фенола с избытком водорода пропускались над восстановленным никелевым катализатором при температуре 215—230°. Конденсат содержал главным образом циклогексанол с примесью циклогексанона, фенола, циклогексана и бензола.

В 1906 г. В. Н. Ипатьев впервые применил высокие давления (105—125 ат, 240°) при гидрировании фенола в циклогексанол в жидкой фазе над никелевым катализатором. При снижении температуры до 215—200° и давления 105—108 ат была получена смесь циклогексанола и циклогексанона, т. е. было получено то же, что ранее получили Сабатье и Сандерен.

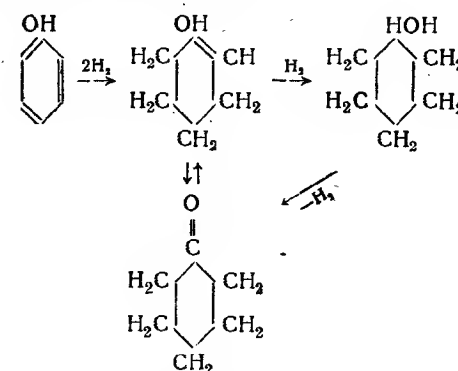
А. Броше подробно изучил процесс гидрирования фенола в жидкой фазе при постоянном среднем давлении над никелевым катализатором, который он получил разложением формиата. Фенол гидрировался в циклогексанол при температуре 130—150° и давлении 10—15 ат почти с количественным выходом.

Сабатье и Сандерен полагали, что при гидрировании фенола сначала происходит образование циклогексанона, который затем гидрируется в циклогексанол по схеме



Вопрос механизма гидрирования фенола в циклогексанол окончательно был разрешен Грипьяром и Эскурру, которые при гидрировании в вакууме выделили циклогексанон в энольной форме (до 92%). Энольная форма постепенно превращается в кетоформу — циклогексанон. На основании указанных работ

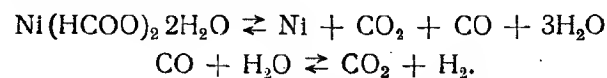
механизм каталитического гидрирования фенола может быть представлен следующей схемой:



При температуре выше 250° из циклогексанола образуется циклогексанон. При более высокой температуре может идти образование циклогексана, циклогексена и бензола. При гидрировании технического фенола получаются плохие выходы из-за отравления катализатора, поэтому для успеха гидрогенизации крайне важна чистота водорода и фенола.

М. С. Немцов, Т. В. Низовкина и А. Е. Соскина повторили работу В. Н. Ипатьева с катализатором Броше (металлический никель, полученный разложением формиата никеля) и установили, что оптимальными условиями для получения циклогексанола являются: температура 250°, давление водорода 100—150 ат и продолжительность нагревания шесть часов. Выход циклогексанола в этих условиях составлял 90—95%.

Приготовление катализатора. Исходным веществом для приготовления катализатора является формиат никеля $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который при температуре порядка 230—250° разлагается по следующим реакциям:



Получается высокодиспергированный металлический никель, который весьма активен для гидрирования непредельных соединений ароматического ряда. Количество катализатора готовится из расчета 10% к взятому для гидрирования фенолу, т. е. при загрузке в автоклав 200 г фенола необходимо приготовить 20 г никеля.

В стеклянную трубку установки для получения катализатора загружается 63 г формиата никеля таким образом, чтобы над слоем соли был оставлен небольшой проход для выделяющихся

газов (CO_2 , CO , H_2 и водяных паров). После сборки установки дается небольшой ток CO_2 из баллона через редуктор, промытую склянку с водой, и включается обогрев печи. Трубка и печь должны быть в слегка наклонном положении. Нагрев производится медленно, не превышая $240-250^\circ$. Разложение формиата никеля начинается при 200° и заканчивается через 60–80 минут. После разложения формиата никеля выключается обогрев печи, при увеличенном токе CO_2 из печи осторожно вынимается стеклянная трубка с катализатором. Охлажденный катализатор высыпается в подготовленный для гидрирования автоклав (рис. 5), содержащий навеску фенола и заполненный углекислотой. Если горячий катализатор будет иметь контакт с кислородом воздуха, то он немедленно будет сгорать, превращаясь при этом в окисел никеля (пирофорность).

Методика работы. После загрузки фенола и катализатора автоклав герметизируется при помощи болтов и гаек во фланцах. Завертывать гайки на болты надо на $1/2$ оборота поочередно так, чтобы не было перекаса на уплотняющей медной прокладке, иначе автоклав не будет собран герметично и при создании давления будет пропускать водород через обтюратор. Собранный автоклав проверяется водородом на герметичность при давлении 120–150 ат.

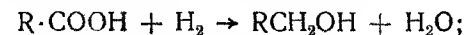
Проверенный указанным способом автоклав переносят в защитную кабину, укрепляют его и вводят термопару в карман. На автоклав надевают вертикальную трубчатую электропечь. Затем включают ее нагрев и доводят температуру в автоклаве до 250° . Когда температура достигает 250° , открывая вентиль на автоклаве, из компрессора подают водород при давлении до 140 ат и включают мешалку автоклава. В первые минуты гидрирования давление в автоклаве резко падает; за 5–10 минут оно падает более чем на 100 ат. По спаду давления в автоклаве можно определить степень гидрирования фенола и установить конец реакции. Весь процесс гидрирования фенола в циклогексаноле проходит в течение пяти-шести часов. Давление в автоклаве поддерживается не ниже 100 ат путем подачи водорода при помощи компрессора.

После окончания гидрирования с автоклава снимается электропечь и автоклав охлаждается до комнатной температуры. Из охлажденного автоклава выпускают водород, затем автоклав вскрывают, выливают прогидрированный продукт, дают отстояться взвешенному катализатору и осторожно сливают в колбу для разгонки. Основная фракция циклогексанола собирается при температуре $160-162^\circ$. Выход циклогексанола составляет 160–165 г (80–85%).

По литературным данным циклогексаноле имеет следующую характеристику: Мол. вес 100, т. пл. 24° ; т. кип. 161° ; $d_4^{30} = 0,9624$; $n_D^{25} = 1,4650$.

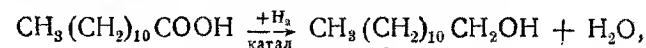
§ 3. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ДО ПЕРВИЧНЫХ СПИРТОВ

Особый интерес в органической химии был проявлен к получению первичных спиртов путем каталитического восстановления органических кислот



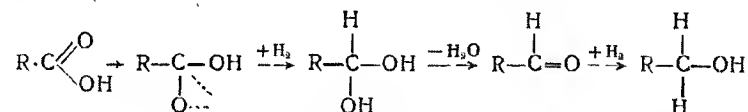
реакция протекает в жидкой фазе.

Давно было замечено, что карбоксильная группа кислоты отличается инертностью при реакции восстановления в сравнении с карбонильной группой альдегидов и кетонов. Установлено, что высшие жирные кислоты и их эфиры восстанавливаются водородом над медным катализатором при температуре $300-320^\circ$ и давлении 15 ат. Таким способом был получен лауриновый спирт из лауриновой кислоты

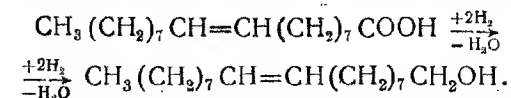


если же заменить медный катализатор никелевым, то получается соответствующий парафин. Многочисленные исследования в области восстановления кислот в спирты под давлением показали, что лучшим катализатором может быть медно-хромовый ($\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). При давлении 200 ат и температуре $300-350^\circ$ выходы спиртов составляют 80–98%.

Гидрирование протекает по следующему механизму:



Правильность указанной схемы подтверждается сохранением двойной связи при восстановлении олеиновой кислоты в олеиновый спирт (с выходом до 65%) над медно-хромовым катализатором при 350°



Восстановление различных высокомолекулярных кислот в одноатомные спирты под давлением в настоящее время приводится и в заводских условиях. Эти же реакции при обычном давлении легко протекают с литийалюминийгидридом.

Восстановление эфиров карбоновых кислот до соответствующих спиртов является специфичным для медно-хромового катализатора. С помощью хромитных катализаторов Адкинса удается проводить каталитическое восстановление $-\text{COOH}$ в

— CH_2OH , не затрагивая двойной связи, но эта реакция требует высоких температур ($200\text{--}250^\circ$) и высоких давлений ($200\text{--}300\text{ ат}$). Время восстановления колеблется в широких пределах в зависимости от условий опыта, восстанавливаемого вещества и активности катализатора (в среднем от 2 до 12 часов).

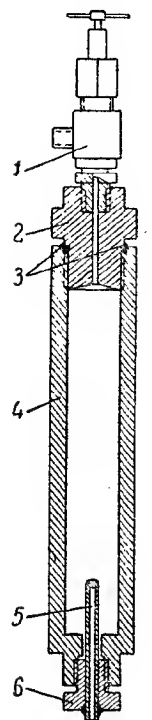


Рис. 42. Аппарат высокого давления.

1 — вентиль точной регулировки; 2 — головка для уплотнения; 3 — медный обтюратор; 4 — корпус; 5 — карман для термометра; 6 — полуниппель для уплотнения кармана.

Приготовление катализатора Адкинса. * 90 г азотнокислой меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяется в 300 мл воды, добавляется 10 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и нагревается приблизительно до 80° . В указанный раствор при перемешивании постепенно вливается 300 мл раствора (при 25°), содержащего 50 г бихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с добавкой 60 мл 25-процентного раствора аммиака. Образующийся оранжево-желтый осадок отфильтровывается на воронке Бюхнера. Осадок снимается с фильтра и сушится в сушильном шкафу около 12 часов при температуре $100\text{--}110^\circ$, после чего размельчается в фарфоровой ступке.

Термическое разложение полученного осадка необходимо производить тремя порциями в большой фарфоровой чашке ($\varnothing = 15\text{ см}$) нагреванием на пламени горелки при перемешивании. Нагревание проводится так, чтобы чашка не раскаливалась, а выделение газа не было бурным. Это достигается увеличением скорости перемешивания и высотой пламени под чашкой. В результате нагревания катализатор изменяет цвет из оранжево-желтого в черный, причем получается легко подвижный порошок. Катализатор затем в течение 30 минут отмывается перемешиванием с 200 мл уксусной кислоты. Осадок отфильтровывается и промывается водой шесть раз порциями по 50 мл, сушится в течение 12 часов при $120\text{--}130^\circ$ и размельчается в порошок. Выход катализатора — примерно 55 г.

Восстановление ундекановой кислоты ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COOH}$) в ундеканол-1. Восстановление проводят в аппарате, рассчитанном для работы под давлением до 500 ат; емкость аппарата 130 мл. Общий вид изображен на рис. 42.

В чистый и сухой цилиндр аппарата помещают вещество для восстановления и добавляют порошкообразный катализатор Адкинса в количестве 10% от веса вещества, т. е. берется 60 г ундекановой кислоты и 6 г катализатора. Для лучшего гидрирования, прибавляют 40—50 мл этилового

спирта. После загрузки цилиндр заворачивается головкой. Герметичность проверяется при помощи создания давления водорода в аппарате до 100—200 ат и погружения аппарата в воду. Проверенный аппарат переносится в кабину высокого давления и устанавливается в качающуюся трубчатую электропечь и соединяется гибким медным шлангом с баллоном водорода (рис. 8). В нижний карман аппарата вставляют термометр и хорошо закрепляют асбестовым шнуром, после чего включают обогрев печи. Устанавливают температуру в аппарате 250° , давление водорода до 240—250 ат, затем включают работу качалки. Реакция восстановления протекает в основном в течение одного-двух часов. Конец реакции можно рассчитать по количеству израсходованного водорода, зная объем и давление в аппарате.

После полного восстановления выключают нагрев, вынимают термометр и извлекают аппарат из печи. Дают остыть до комнатной температуры, спускают давление через вентиль и отвертывают головку. Извлекают из аппарата продукт реакции, остатки смывают этиловым спиртом, соединяют вместе и дают отстояться катализатору. Полученный продукт предварительно очищают от этилового спирта разгонкой на колонке. На той же колонке при дальнейшей разгонке создают вакуум в 15 мм рт. ст. и перегоняют при температуре 131° (воздушное охлаждение). Для выделенного ундеканол-1 определяется показатель преломления при температуре 23° на рефрактометре типа Аббе.

По литературным данным ундеканол-1 имеет следующую характеристику: т. пл. 19° ($14,3; 15,85^\circ$); т. кип. 131° при 15 мм рт. ст.; $n_D^{23} = 1,4392$; $d_4^{23} = 0,833$.

Степень восстановления определяется титрованием навески гидрированного продукта спиртовым раствором 0,1 н. КОН с фенолфталеином и по расчету поглощенного водорода. Выход ундеканол-1 (т. кип. $130\text{--}132^\circ$ при 15 мм рт. ст.) составляет 45 г (85% от теоретического).

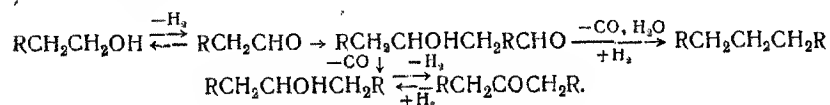
§ 4. ПОЛУЧЕНИЕ Н-ГЕПТАНА ИЗ Н-БУТИЛОВОГО СПИРТА

В результате работ, проведенных различными исследователями, было установлено, что направление реакций дегидрогенизации первичных спиртов определяется не только составом катализатора, но в значительной мере и условиями процесса. Комаревский с сотрудниками, исследуя реакцию дегидрогенизации спиртов при температурах $400\text{--}450^\circ$ в присутствии хромового катализатора, установили, что преобладающим направлением являлась реакция образования симметричного кетона, а при повышении давления возникало новое направление, ведущее к образованию в качестве продукта реакции непредельных углеводородов с тем же числом атомов углерода, что и в молекуле кетона, полученного без давления.

* Синтезы органических препаратов, т. 2, ИЛ, 1949, стр. 301.

На медных катализаторах, активированных окисью тория и окисью алюминия, направление реакций превращения спиртов также является функцией температуры и давления. При температурах 250—275° спирты превращаются в сложные эфиры с выходом до 60%, при 325—350° — в кетоны с выходом до 55% и пересчете на исходный спирт. Под давлением 20—40 ат при 350—400° основными продуктами реакции превращения являются предельные углеводороды. Из этилового спирта в этих условиях были получены н-пентан, н-гептан, октаны и другие высшие углеводороды, а из н-бутилового спирта — н-гептан с выходом 40—45%. Изоамиловый спирт при температурах 350—400° превращался в изопентан, а при 425—450° — в 2,6-диметилгептан с выходами до 30%.

Течение указанных выше реакций превращения первичных спиртов в кетоны и предельные углеводороды над медными активированными катализаторами можно представить следующей схемой:



Методика работы. Получение н-гептана из н-бутилового спирта проводится в паровой фазе под давлением около 20 ат в проточной системе. Основными частями установки (рис. 43) является каталитическая трубка высокого давления 6 из нержавеющей стали емкостью 150 мл, футерованная медью и снабженная карманом для измерения температуры внутри трубки. Обогрев реакционной трубки осуществляется снаружи при помощи блочной электропечи 5. Давление в установке создается с одной стороны путем непрерывной подачи жидкости при помощи насоса 3, а с другой — добавлением водорода под давлением из дозера 2 или из баллона. Продукты реакции из реакционной трубки, не нарушая заданных условий процесса, непрерывно дросселируются вентилем 7 до атмосферного давления и собираются после охлаждения в сборниках 8. Несконденсированные в холодильниках газы из сепараторов проходят газовый счетчик 9 и собираются в газгольдер.

Для каталитического превращения н-бутилового спирта в н-гептан под давлением рекомендуются медные активированные окисью тория и окисью алюминия катализаторы. Для реакции превращения первичных спиртов в предельные углеводороды под давлением 20—40 ат более целесообразно использовать катализатор, содержащий 15—20% ThO₂, который является более эффективным для указанной реакции. Приготовление медных осажденных катализаторов и их восстановление было описано на стр. 147.

Условиями для превращения первичного н-бутилового спирта в н-гептан являются: температура 340—360°, давление 15—20 ат; подача спирта 500—530 мл/час, водорода 220—225 л/час на 1 л катализатора и молярное отношение водорода к исходному спирту 1:1. Спирт из мерных бюреток 1 (рис. 43) при помощи жидкостного насоса 3 под давлением 15—20 ат подается в подогреватель 4, где производится превращение его в пар и смешение с подаваемым туда из дозера 2 водородом. Дозер 2

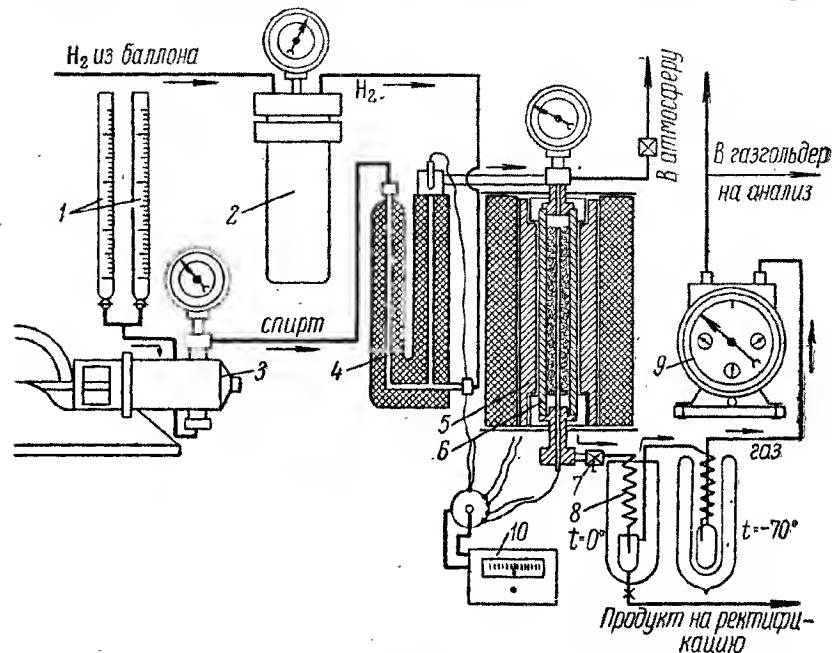


Рис. 43. Установка для каталитического превращения спиртов под давлением.

определенного объема является промежуточной емкостью, откуда производится подача водорода в установленных по показаниям манометра количествах. Подогретая до температуры реакции газовая смесь из подогревателя поступает непосредственно в реакционную трубку 6 с катализатором. Полученные продукты при помощи вентили 7 дросселируются до атмосферного давления и конденсируются в последовательно расположенных конденсаторах 8, охлаждаемых соответственно до температуры 0 и —70°. При охлаждении до —70° собирается конденсат, содержащий в составе значительные количества сжиженных газов: бутана, бутилена, пропана и др., которые путем непосредственного испарения собираются в отдельном газометре и анализируются. При продолжительности опыта

3,5—4 часа и содержании в реакционной трубке 120 мл восстановленного катализатора выход конденсата достигает 145—155 г, что в пересчете на исходный спирт составляет 60—65%. В конденсате содержится 8—10% воды, 75—80% предельных углеводов, 2—4% кетонов и небольшое количество бутилового спирта, масляного альдегида и сложного эфира. Выход газообразных продуктов составляет 35—40% (весовых).

Полученный конденсат отделяется от воды, сушится и подвергается фракционной разгонке. Основная фракция, содержащая *n*-гептан (при 85—102°), после сушки прокаленным CaCl_2 , вновь разгоняется. Из нее отбирается фракция с т. кип. 93—100°, соответствующая *n*-гептану, выход 100—105 г, т. е. 40—45% в пересчете на исходный спирт. Для получения более чистого *n*-гептана конденсат после отделения воды дважды обрабатывается в делительной воронке 78-процентной серной кислотой (уд. вес 1,7), а затем концентрированной серной кислотой (уд. вес 1,84) с добавкой 10% олеума путем энергичного встряхивания. Выделенные из конденсата предельные углеводороды вначале промываются водным раствором соды до нейтральной реакции, а затем несколько раз водой, после чего сушатся CaCl_2 и разгоняются. Фракция *n*-гептана собирается при 97—99°. Из остатка можно дополнительно выделить 3-метилгептан с т. кип. 116—120° (по литературным данным: т. кип. 118,9°; $n_D^{20} = 1,3985$) с выходом до 10—15 г.

Полученный описанным методом *n*-гептан не содержит примесей, является химически чистым соединением и имеет показатель преломления $n_D^{20} = 1,3880$ (литературные данные: т. кип. 98,43°; $n_D^{20} = 1,3877$).

Наравне с *n*-пентаном *n*-гептан может быть получен и из этилового спирта под давлением 10—40 ат над тем же медно-ториевым катализатором при температуре 350°, при объемной скорости 400 час⁻¹ и без подачи в реакцию водорода. При атмосферном давлении из этилового спирта в результате альдольных уплотнений ацетальдегида получается ряд кетонов: ацетон, метилпропилкетон, дипропилкетон, метиламилкетон и другие высшие кетоны. Выходы их соответственно составляют 20, 24, 15 и 10% в пересчете на исходный спирт. Под давлением 10—40 ат из этилового спирта получается конденсат с выходом до 60%, содержащий 40—45% *n*-пентана, 20—25% *n*-гептана и 15—20% высших углеводов, а при давлениях 120—150 ат содержание *n*-пентана возрастает до 70%, тогда как выход *n*-гептана снижается до 10%. Пентан и гептан в совершенно чистом виде могут быть выделены или разгонкой, или предварительной обработкой конденсата концентрированной серной кислотой по описанной выше методике.

§ 5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ В ПРИСУТСТВИИ МЕДНОГО СКЕЛЕТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Скелетные катализаторы известны с 1925 г., когда М. Реней взял патент на новый способ приготовления никелевого катализатора, в котором используется реакция измельченного никель-кремневого сплава с водным раствором едкого натра. При этом способе никель получается в виде пирофорного порошка, обладающего хорошими каталитическими свойствами. Для приготовления сплавов никеля в качестве неактивного компонента кроме кремния могут быть использованы магний, цинк и алюминий, которые полностью или частично удаляются из сплава выщелачиванием. При исследованиях сплавов никеля с растворимыми в щелочах металлами было установлено, что по легкости изготовления и измельчения более пригодным является сплав никеля с алюминием. Катализаторы, получаемые из этих сплавов, известны под названием скелетных никелевых катализаторов или ренеевского никеля.

В 1931 г. Багу и др. было выдано авторское свидетельство на новый способ приготовления никелевого катализатора, который отличается от никеля Ренея тем, что сплав Ni—Al не подвергается полному выщелачиванию, а лишь протравляется с поверхности для повышения активности. Такой катализатор очень удобен для гидрирования жиров и легко регенерируется путем дополнительных щелочных обработок.

Кроме никеля, в качестве каталитически действующего металла в сплаве используются кобальт, медь, железо или хром.

Активные металлы получают в виде черных или серо-черных порошков, воспламеняющихся в сухом состоянии при соприкосновении с воздухом. Они содержат все те примеси, которые находились в исходных материалах, а также различные количества алюминия и небольшие количества щелочи (0,1—0,5%). Полученные по способу Ренея металлы имеют кристаллическую структуру, так же как и металлы, полученные термическими методами. Существенное различие между ними заключается в размерах кристаллов. Частицы активных металлов, полученных из сплавов, составляют около 0,1 размера частиц металлических катализаторов, полученных по методу Сабатье. На примере никеля было установлено, что размер кристаллов не зависит от концентрации металла в исходном сплаве.

Скелетные катализаторы, в том числе и никель, содержат в связанной форме значительные количества водорода, часть которого может быть удалена нагреванием. Количество адсорбированного водорода на поверхности катализатора зависит от условий, в которых проводится процесс гидрирования.

При хранении катализатор медленно теряет водород, причем особенно быстро активность катализатора понижается в при-

сутствии воздуха. Вследствие этого скелетные катализаторы можно сохранять без существенных изменений их активности только в хорошо закрытых сосудах под слоем спирта или другого инертного растворителя.

Из всех известных скелетных катализаторов наиболее широкое распространение получил никель.

Применение скелетного никелевого катализатора. Гидрирование производных этилена осуществляется с помощью никеля Ренея в значительно более мягких условиях по сравнению с условиями гидрирования с никелем, полученным по Сабатье, или с палладием. При гидрировании этиленовой связи условия восстановления в значительной степени зависят от строения гидрируемого вещества, т. е. от положения двойной связи в молекуле соединения, и от активности заместителей, стоящих при углеродных атомах, соединенных друг с другом двойной связью. Можно отметить, что несопряженная двойная связь гидрируется, как правило, значительно легче и быстрее сопряженной.

Соединения, имеющие группировку $-\text{CH}=\text{CH}_2$, гидрируются почти всегда при нормальном давлении и обычной температуре. Непредельные соединения, у которых атомы водорода полностью замещены на радикалы или иные функциональные группы, гидрируются в большинстве случаев при повышенных температурах и значительном увеличении давления.

Двойные связи активируются под влиянием соседних карбонильных групп. Однако если при этиленовой связи, сопряженной с карбонильной группой, находится один или два заместителя, то водород присоединяется медленнее. В скорости восстановления карбонильной группы не происходит заметного изменения.

Карбоксильная группа, так же как и карбонильная, оказывает некоторое влияние на процесс гидрирования двойной связи. В ненасыщенных карбоновых кислотах этиленовая связь обычно восстанавливается при нормальных условиях.

Гидрирование соединений, содержащих тройные связи, протекает легко при комнатной температуре и при нормальном давлении. Ацетиленовая связь, находящаяся на конце соединения, гидрируется с большой скоростью до парафина, тогда как не концевая связь вначале с постоянной скоростью гидрируется до этиленового соединения, а дальнейшее восстановление протекает с меньшей скоростью.

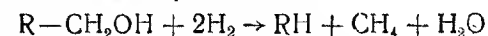
Гидрирование бензола и его производных в присутствии никелевого скелетного катализатора проходит с меньшей активностью, чем с никелевым катализатором, полученным по Сабатье, и платиновым катализатором. При этом активность сплавного катализатора проявляется при температуре более высокой, чем для других названных катализаторов. Гидрирование бензола и фенола протекает при $80-100^\circ$ и давлении 100 ат и выше с выходами $90-98\%$.

Восстановление карбонильной группы может протекать по двум направлениям, причем конечным продуктом реакции, в зависимости от выбранных условий ее проведения, может явиться либо спирт, либо предельный углеводород. Образованию последних, как правило, способствует применение при гидрировании более высоких температур и давления.

Активность скелетных никелевых катализаторов в большой степени зависит от способа их приготовления. Предложенная Адкинсом и Билликом новая модификация скелетного никелевого катализатора типа W-6 и W-7 позволила проводить мягкое восстановление альдегидов и кетонов до соответствующих спиртов. Восстановление карбонильных соединений над никелем Ренея обычно протекает при нормальных условиях, при этом гидрирование альдегидов, как правило, идет значительно легче, чем гидрирование кетонов. Скорость реакции зависит и от строения восстанавливаемого соединения. Активность никеля может быть повышена добавками небольшого количества благородных металлов (платина или палладий). Если к карбонильным соединениям добавлено небольшое количество щелочи, скорость поглощения водорода возрастает в 3—4 раза.

Карбонильная группа, связанная с обеих сторон с разветвленными радикалами, не восстанавливается при нормальных условиях.

Продукты восстановления карбонильных соединений — первичные и вторичные спирты — в условиях восстановления в присутствии скелетного никеля при высоких температурах, превышающих 200° , могут быть превращены в предельные углеводороды. У вторичных спиртов углерод-кислородная связь легко разрывается с образованием соответствующих углеводородов. У первичных спиртов может происходить расщепление цепи между первым и вторым атомом углерода. Реакция протекает по следующему уравнению:



Первой стадией этой реакции, вероятно, является отщепление метилового спирта, который затем восстанавливается до метана.

Для восстановления карбоксильных групп до спирта скелетные катализаторы применяются мало, так как в этом случае, как правило, получаются очень небольшие выходы соответствующего спирта. Значительно лучшие результаты получаются при восстановлении сложных эфиров карбоновых кислот. Проведение реакции при температурах $200-210^\circ$ и давлениях не ниже 100 ат приводит к высокому, а иногда и к количественным, выходам спирта.

Для целей восстановления карбоновых кислот и их эфиров скелетный никелевый катализатор менее пригоден, чем, например, хромит меди (катализатор Адкинса). При гидрогени-

зации ненасыщенных кетонов в присутствии хромита меди преимущественно восстанавливается карбонильная группа, в то время как в присутствии никеля сначала гидрируется двойная связь. Таким образом, оказывается, что никель и хромит меди по своим каталитическим свойствам до известной степени дополняют друг друга. Гидрогенизация в присутствии хромита меди может проходить только при повышенной температуре и высоких давлениях.

Применение медного скелетного катализатора. Свойства активной меди, так же как и активного железа, изучены далеко не полностью. На основании работы Фокуно скелетный медный катализатор проявляет те же свойства, что и восстановленная медь, которая в газовой фазе гидрирует только концевую двойную связь. Скелетный медный катализатор при восстановлении карбонильных соединений проявляет большую активность, чем восстановленная медь. В присутствии скелетного медного катализатора альдегиды восстанавливаются в спирты с выходом 70—98% при 125—150°. Кетоны могут быть восстановлены с такими же выходами при 95—125°.

При изучении каталитической активности меди Ренея, полученной выщелачиванием из размельченного сплава Декарда, было установлено, что она пригодна для проведения реакций гидрирования при температурах 150—200° и давлениях 180—200 ат. Однако бензол, нафталин, фенантрен и фенолы в присутствии медного катализатора не гидрируются даже и в жестких условиях.

Одной из наиболее характерных особенностей каталитической гидрогенизации является отравление катализатора. Отравление вызывается обычно нарушением физико-химических условий работы катализатора. Иначе говоря, яд каким-либо образом предпочтительно адсорбируется катализатором и этим подавляет или замедляет реакцию гидрогенизации. Окись углерода является каталитическим ядом для реакции гидрирования на обычных металлических катализаторах — никеле, кобальте, платине и палладии.

Сплавной никелевый катализатор в реакции восстановления кетонов под давлением водородов, в состав которого входит до 5% окиси углерода, подвергается отравлению, и выход вторичного спирта достигает 60—65%. Повышение температуры и давления процесса не способствует повышению выхода спирта, а ведет к частичному образованию предельного углеводорода. В случае же применения скелетного медного катализатора для реакций гидрирования отравление последнего окисью углерода не отмечается и выход спиртов из альдегидов и кетонов достигает 95—98%.

Приготовление скелетных катализаторов. Приготовление скелетного катализатора складывается из следующих операций:

сплавление, размельчение, разложение сплава и промывание полученного активного металла.

При сплавлении Al с другими металлами происходит большое выделение тепла, поэтому сплав получается следующим простым способом: стружку чистого алюминия расплавляют в шамотовом или корундовом тигле при 900—1100°, выдерживаются некоторое время при данной температуре, и затем при перемешивании вносятся небольшими частями никель или медь с цинком, которые легко растворяются в расплавленном алюминии.

Полученный сплав выливается из тигля в плоскую форму, в которой он медленно остывает. Сплав, содержащий 50% Al и 50% Ni или Cu, очень хрупок и может быть легко размельчен. С увеличением содержания алюминия сплавы становятся тверже, и размельчить их становится значительно труднее.

Получение скелетного никелевого катализатора марки W=6*. Для приготовления скелетного катализатора размельченные сплавы подвергаются обработке раствором щелочи для того, чтобы растворить алюминий или кремний, входящий в их состав, и получить второй компонент сплава в активной форме



В двухлитровую коническую колбу, снабженную термометром и мешалкой из нержавеющей стали, помещают 600 мл дистиллированной воды и 160 г химически чистого едкого натра. Раствор быстро перемешивают и дают ему остыть до 50° в бане со льдом. Затем в течение 25—30 минут к раствору маленькими порциями прибавляют 125 г измельченного в порошок и просеянного через сито (35—40 отверстий на 1 погонный сантиметр) никель-алюминиевого сплава. Регулируя скорость прибавления сплава к раствору едкого натра и добавляя лед в охлаждающую баню, поддерживают температуру 50±2°. После окончания этой операции полученную суспензию, медленно перемешивая ее, выдерживают при указанной температуре еще 50 минут. Потом катализатор промывают декантацией тремя порциями воды по 1 л.

После трехкратной декантации полученный катализатор переносят в прибор для промывания (рис. 44), который состоит из стеклянной пробирки 1 диаметром около 5 см и высотой 40 см с боковым отводом. Пробирку закрывают резиновой пробкой, которую прочно закрепляют зажимом или проволокой и снабжают мешалкой 2 из нержавеющей стали с газонепроницаемой бронзовой муфтой 3. Для создания герметичности два конуса точно пригоняют к муфте, смазывают одной-двумя каплями вязкого масла. Пробирку соединяют с двумя склянками 5 емкостью по 5 л, давление в приборе измеряется

* Синтезы органических препаратов, т. 4. ИЛ. 1953, стр. 349—353.

манометром 6, все детали прибора соединяют толстостенной резиновой трубкой и закрепляют проволокой, чтобы весь собранный прибор мог выдержать давление до 0,5 ат.

После перенесения катализатора из колбы в пробирку весь прибор тщательно уплотняется и заполняется дистиллированной водой. Через трубку для ввода газа подается и водород и

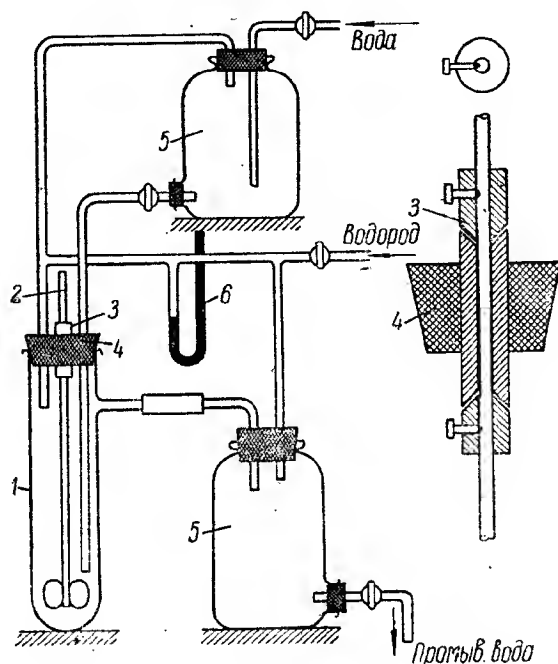


Рис. 44. Прибор для промывания катализатора.

одновременно через кран выпускается вода из сливной склянки. Затем кран закрывают, а водород подают до тех пор, пока давление в пробирке и промывных склянках не будет примерно на 0,5 ат выше атмосферного. После этого пускают в ход мешалку с такой скоростью, чтобы катализатор находился во взвешенном состоянии на высоте 20 см. Дистиллированной воде дают протекать через суспендированный катализатор со скоростью около 250 мл/мин. Когда напорная склянка станет почти пустой, а сливная — полной, одновременно открывают сливной кран и впуск для воды; последняя должна поступать в напорную склянку и вытекать из сливной склянки с одинаковой скоростью таким образом, чтобы опорожнение и заполнение склянок происходило одновременно, в то время как

давление в системе остается постоянным. Когда через катализатор будет пропущено около 15 л воды, мешалку останавливают, ток воды прекращают, давление спускают и прибор разбирают. Воду сливают и осадок переносят в сосуд для центрифугирования емкостью 250 мл с налитым в нем 95-процентным спиртом. Катализатор трижды промывают спиртом порциями по 150 мл при перемешивании, причем после каждого прибавления спирта смесь центрифугируют. Катализатор таким же образом промывают еще три раза абсолютным спиртом.

Для получения катализатора максимальной активности все необходимые операции следует проводить с возможной быстротой: от начала выщелачивания сплава до завершения всего процесса получения катализатора должно пройти не более трех часов.

Полученный описанным способом катализатор содержит приблизительно 62 г никеля и 7—8 г алюминия. Объем его составляет около 75—80 мл. В сухом виде на воздухе катализатор чрезвычайно пиррофорен; его следует хранить в закрытом заполненном абсолютным этиловым спиртом сосуде в холодном месте.

Никель Ренея меньшей активности может быть приготовлен по методу, предложенному Мозинго. * После обработки сплава 20-процентным раствором щелочи при перемешивании в течение двух часов при температуре 25° реакционную смесь подвергают нагреванию на паровой бане до тех пор, пока не прекратится выделение водорода (8—12 часов). Полученный никель промывается несколько раз дистиллированной водой. Затем он вновь обрабатывается примерно 9—10-процентным раствором щелочи и, наконец, промывается декантацией дистиллированной водой до нейтральной реакции на лакмус промывных вод. Затем никель промывают три раза 95-процентным спиртом и три раза абсолютным спиртом. Катализатор сохраняется в плотно закупоренной склянке, доверху наполненной абсолютным спиртом. Полученный катализатор содержит незначительное количество алюминия и является весьма пиррофорным, поэтому он должен всегда храниться под слоем жидкости.

Приготовленный никелевый катализатор сохраняет свою активность в течение одного-двух месяцев. При продолжительном хранении свойства катализатора ухудшаются. Для проведения реакции катализатор рекомендуется отмерять при помощи чайной ложки, не освобождая от растворителя. Полная чайная ложка соответствует примерно 3 г никеля.

Приготовление скелетного медного катализатора.** Актив-

* Синтезы органических препаратов, т 3. ИЛ, 1952, стр. 338—340.

** J. Jadot, R. Braïne, „Bull. Soc. roy. Sci. Liège“, 25, № 1, 62—78, 1958.

ный сплавной медный катализатор может быть получен из размельченного сплава Деварда, содержащего 50% Al, 45% Cu и 5% Zn. Твердый сплав предварительно размельчается в металлической или фарфоровой ступке в порошок, после чего его просеивают через сито с 35—50 отверстиями на 1 см. В литровый высокий стакан, снабженный мешалкой с двигателем, который не может вызвать воспламенения водорода, помещают раствор 120 г едкого натра в 280 мл дистиллированной воды. Охладив раствор до 30—40° в водяной бане, к нему небольшими порциями при перемешивании прибавляют 60 г размельченного сплава, следя за тем, чтобы температура при выщелачивании была не выше 50°. После добавления к раствору всего порошка и замедления выделения водорода содержимое стакана при перемешивании выдерживают при 50° в течение 50—55 минут. По окончании нагревания раствор охлаждается, меди дают осесть и большую часть раствора декантируют. Затем катализатор переносят в пробирку диаметром 5 см и высотой 60 см для промывки катализатора водой в токе водорода. Вода из напорной бутылки по трубке подается ко дну пробирки через слой катализатора, туда же по другой трубке из баллона через редуктор подается водород. Скорость подачи водорода и воды регулируется таким образом, чтобы взвесь катализатора поднялась на высоту 40—45 см. Промывная вода из пробирки выводится через боковой отвод в промежуточную сливную склянку, в которой улавливается отстаиванием уносимая водой из пробирки взвесь катализатора. Водород из пробирки отводится в тягу. Промывание катализатора проводится до нейтральной реакции промывных вод на фенолфталеин.

Затем осадок катализатора промывается два раза (по 150 мл) этиловым спиртом и три раза (по 150 мл) сухим ацетоном. Полученный катализатор следует хранить в плотно закупоренной склянке, заполненной сухим ацетоном. Катализатор получается в виде темно-красного с фиолетовым оттенком и очень мелкого порошка. Выход его составляет около 25—28 г.

Получение вторичных спиртов гидрированием метилэтилкетона и метилизобутилкетона. В поллитровый автоклав с якорной мешалкой (рис. 5) загружают 300 г высушенного и перегнанного метилэтилкетона с т. кип. 78—80°, $n_D^{20}=1,378$ или метилизобутилкетона с т. кип. 114—117°, $n_D^{20}=1,3964$ и 30 г медного скелетного катализатора, который должен предварительно быть отмыт от ацетона небольшими порциями исходного вещества для гидрирования. После сборки автоклава и проверки его на герметичность давлением водорода (100—120 ат) включается электропечь и устанавливается температура 175—185°. При достижении температуры 150—160° включается мешалка и давление водорода в автоклаве повышается до 200 ат. Гидрирование метилэтилкетона (при температуре

175—185° и давлении 180—200 ат) проходит полностью в течение 1,5—2 часов. Восстановление метилизобутилкетона идет в тех же условиях на 92—95%. Конец восстановления кетонов устанавливается по прекращению поглощения водорода. В автоклаве с магнитной мешалкой (рис. 6) гидрирование заканчивается за 15—20 минут. Полученный продукт после остывания автоклава выгружается и подвергается разгонке на колонке.

Выход бутанола-2 с т. кип. 98—100°, $n_D^{25}=1,3940$ (по литературным данным: т. кип. 99,5°; $n_D^{25}=1,39495$) составляет 90—95%. Выход 4-метилпентанола-2 (метилизобутилкарбинола) составляет 80—85% (240—250 г) с т. кип. 129—132°, $n_D^{20}=1,4111$ (литературные данные: т. кип. 131,85°, $n_D^{20}=1,4108$).

Гидрирование 2-этилгексен-2-аль в 2-этилгексаноле-1. В автоклав с мешалкой загружают 250 г этилгексен-2-аль с т. кип. 170—175° и 30 г медного скелетного катализатора. Непредельный альдегид — 2-этилгексен-2-аль может быть получен с хорошими выходами в процессе щелочной конденсации масляного альдегида при температурах 40—60°. Гидрирование происходит при температуре 180—190° и давлении водорода 200 ат, продолжительность опыта — два часа. Двойная связь, сопряженная с карбонильной группой, во взятом соединении гидрируется полностью, а альдегидная группа в этих условиях восстанавливается на 90—95%.

При разгонке полученного продукта отбирается фракция с т. кип. 160—170°, соответствующая содержанию предельного альдегида-2-этилгексаноля (по литературным данным: т. кип. 160—165°), и основная фракция с т. кип. 180—186°, $n_D^{20}=1,4320$, соответствующая 2-этилгексанолу-1 (литературные данные: т. кип. 183,5°; $n_D^{20}=1,4328$). Выход первичного спирта 170 г, что составляет 68% на взятый исходный непредельный альдегид.

Меры предосторожности при работе со скелетными катализаторами. При работе со скелетными катализаторами необходимо принимать во внимание их некоторые особенности. В сухом состоянии на воздухе они пирофорны, т. е. сильно раскаляются и способны зажечь окружающие предметы. После окисления катализаторы теряют свою активность. Учитывая это свойство, сплавные катализаторы следует хранить под слоем жидкости (вода, спирт, метилциклогексан и др.) и при загрузке его в реакционный сосуд вводить во влажном состоянии.

Катализаторы никеля Ренея, приготовленные описанными выше способами, не всегда небезопасно применять при любых температурах и давлениях и любом отношении их к акцептору водорода. Эти катализаторы особенно активны в процессах гидрирования при низких давлениях и температурах не выше 100°. При более высоких температурах и давлениях количество катализатора должно составлять не более 5% от количества

возможного акцептора водорода. Несоблюдение указанных условий иногда может привести к весьма бурному протеканию реакции, что ведет к резкому увеличению давления.

Не следует пользоваться никелем Ренея в диоксане при температурах выше 210°, так как в этом случае реакция может сопровождаться взрывом.

ЛИТЕРАТУРА

- Баг А. А., Т. П. Егупов. „Успехи химии“, 14, 56, 1945.
 Богословский Б. М., З. С. Казаков. Скелетные катализаторы, их свойство и применение в органической химии. Госхимиздат, 1957.
 Болотов Б. А., Л. К. Смирнова. „ЖОХ“, 25, 1987, 1955; 26, 1662, 1956.
 Грундман Ч. Новые методы препаративной органической химии. ИЛ, 1950, стр. 248—270.
 Долгов Б. Н. Катализ в органической химии. Л., Госхимиздат, 1949.
 Долгов Б. Н. Методы химического использования окиси углерода. Л., Госхимиздат, 1936.
 Komarewsky V. I., T. H. Kritchevsky. „J. Am. Chem. Soc.“, 65, 547, 1943.
 Либер Е., Ф. Мориц. Катализ, катализаторы органических реакций. ИЛ, 1955, стр. 108—148.
 Milliken S. R. Identification of pure organic compounds. New York, 1946.
 Немцов М. С., Т. В. Низовкина, Е. В. Соскина. „ЖОХ“, 8, 1303, 1939.
 Сабатье П. Катализ в органической химии. ОНТИ, 1952.
 Синтезы органических препаратов, т. 2, ИЛ, 1949, стр. 301.
 Справочник химика, тт. 2 и 3. М.—Л., Госхимиздат, 1952.
 Шретер Р. Новые методы препаративной органической химии. ИЛ, 1950, стр. 202—247.

Приложение 1

Некоторые свойства металлов

Элемент/кристаллическая структура	Порядковый №/ат. вес	Группа/валентность	Точка плавления	Точка кипения	Удельный вес	Иониз. потенциал	$r_{\text{ков}}$	$r_{\text{ион}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al/C _k	13/27	3/+3	660	2450	2,70	5,96	1,25	0,45
Ba/C _c	56/137,4	2/+2	850	1537	3,59	5,22	1,98	1,29
Be/H _v	4/9,0	2/+2	1280	1500	1,86	9,32	0,89	0,30
Bi/np.	83/209	3/+3	271	1560	9,8	8,0	1,52	1,16
Cd/H _v	48/112,4	2/+2	321	767	8,64	9,0	1,41	0,92
Ca/C _k и H _v	20/40,1	2/+2	842	1240	1,55	6,12	1,74	0,94
C/np.	6/12	4/+4	3500	4000	2,25 г	11,25	0,77	
Ce/C _k и H _v	58/140,1	p. э./+3,4	815	1400	3,51 г	6,57	1,65	1,02/+3
Cr/C _c	24/52	6/+2,3,6	1550	2475	7,20	6,77	1,17	0,87/+4
Co/C _k и H _v	27/58,9	8/+2,3	1490	2900	8,70	7,84	1,16	0,55/+3
Cu/C _k	29/63,5	1/+1,2	1083	2336	8,92	7,71	1,17	0,78/+2
Au/C _k	79/197	1/0/+3	1003	2600	19,3	9,22	1,34	0,69/+2
Fe/C _c и C _k	26/55,85	8/+2,3	1535	2735	7,87	7,86	1,17	0,95/+1
Pb/C _k	82/207,2	4/+2,4	327	1620	11,34	7,41	1,54	0,75/+2
Li/C _c	3/6,94	1/+1	186	1340	0,53	5,39	1,23	0,53/+3
Mg/H _v	12/24,3	2/+2	651	1107	0,74	7,64	1,36	1,17/+2
								0,68
								0,65

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mn/np. Hg/np. Mo/C _c и H _v Ni/C _c и H _v Nb/C _c Pt/C _c Si/np. Ag/C _c Na/C _c K/C _c Ti/C _c Sn/np. Tl/H _v W/C _c и пр. U/C _c и пр. V/C _c Zn/H _v и C _c Zr/H _v и C _c Sr/C _c	25/54,9 80/200,6 42/95,95 28/58,7 41/92,9 78/195,2 14/28,1 47/107,9 11/23 19/39 73/181 50/119 22/48 74/184 92/238 23/50,9 30/65,4 40/91,2 38/87,6	7/+2,4,7 2/+1,2 6/+3,4,6 8/+2 5/+5 8/+2,4 4/+4 1/+1 1/+1 1/+1 6/+3,4 6/+2,4 4/+3,4 6/+6 акт/+4,6 5/+4,5 2/+2 4/+4 2/+2	1260 -38,9 2620 1452 1950 1774 1414 960 97,5 62,3 3030 232 1725 6370 1133 1710 420 1860 757	1900 356,6 4000 2730 3300 4130 2355 1950 880 760 5300 2260 3000 5900 3000 907 3000 1366	7,20 13,6 10,2 8,9 8,57 21,45 2,33 10,5 0,97 0,86 16,7 5,75с 7,286 4,43 19,3 18,7 6,1 7,14 6,49 2,6	7,44 10,4 7,4 7,64 6,77 8,9 8,15 7,67 5,15 4,35 6 7,33 6,84 7,98 4 6,71 9,36 6,92 5,70	1,17 1,44 1,3 1,15 1,34 1,26 1,17 1,13 1,57 2,03 1,34 1,40 1,32 1,30 1,42 1,222 1,25 1,45 1,91	0,80/+2 1,05/+2 0,68/+4 0,68 0,70 0,52/+2 0,41 1,13 0,98 1,33 0,73 0,74/+4 0,64/+4 0,89/+4 0,61/+4 0,40/+5 0,70 0,87 1,10

Примечания: 1. В графе „Кристаллическая структура“: C_c — плотнейшая кубическая и H_v — плотнейшая гексагональная упаковка; C_c — объемно-центрированный куб; пр. — прочие структуры. 2. Потенциал ионизации дается в электроновольтах и относится к отрыву первого электрона. 3. Ковалентные и ионные радиусы дают половину наименьшего межатомного расстояния в элементарном металле.

Свойства некоторых окислов металлов

Формула	Молярный объем мл	Кристаллическая структура	Кратчайшие межатомные расстояния, Å			Восстанавливается ли при нагреве с водородом	Цвет окисла
			Me—Me	Me—O	O—O		
1	2	3	4	5	6	7	8
MnO	21,6	Тип NaCl	3,125	2,21	3,125	Выше 1300°	Зеленый
FeO	19,6	То же	3,03	2,14	3,03	При 305°	Черный
NiO	18,2	"	2,950	2,086	2,95	Выше 225°	Зеленый
CoO	26,0	"	3,32	2,35	3,32	Выше 280°	Буро-желтый
MgO	18,6	"	2,973	2,105	2,943	Не восп.	Белый
CaO	27,6	"	3,39	2,40	3,39	"	"
SrO	34,1	"	3,64	2,50	3,64	"	"
BaO	42,6	"	3,91	2,77	3,91	"	"
CoO	19,0	"	3,005	2,13	3,005	Выше 165°	Серо-зеленый
BeO	13,8	Тип вюрцита	2,69	1,64	2,69	Не восп.	Белый
ZnO	24,0	"	3,24	1,94	3,24	Выше 450°	Белый
CuO	12,1	Тип тенорита	2,88	1,95	2,62	Выше 90°	Черный
ZrO	24,5	Тип антимонита	2,31	2,00	3,36	Не восп.	Белый
Na ₂ O	42,8	"	2,78	2,405	3,92	"	"
K ₂ O	66,5	"	3,22	2,79	4,55	"	"
Cu ₂ O	38,6	Тип куприта	3,01	1,84	3,69	Выше 230°	Красный
Ag ₂ O	53,2	"	3,38	2,05	4,10	Без нагрева	Черный
Pb ₂ O	77,8	"	3,80	2,33	4,66	Выше 195°	Черно-зеленый

Давление водяного пара при различных температурах

Температура, °С	Давление водяного пара, мм рт.ст.	Температура, °С	Давление водяного пара, мм рт.ст.
10	9,2	18	15,5
11	9,8	19	16,5
12	10,5	20	17,5
13	11,2	21	18,7
14	12,0	22	19,8
15	12,8	23	21,1
16	13,6	24	22,4
17	14,5	25	23,8

Поправки Δ °С к показаниям лабораторного термометра на выступающий столбик ртути *

n	t - t ₁							
	10	20	40	60	80	100	120	140
10	0,02	0,03	0,06	0,10	0,13	0,16	0,19	0,22
20	0,03	0,06	0,13	0,19	0,26	0,32	0,38	0,45
40	0,06	0,13	0,26	0,38	0,51	0,64	0,77	0,90
60	0,10	0,19	0,38	0,58	0,77	0,96	1,15	1,34
80	0,13	0,26	0,51	0,77	1,02	1,28	1,54	1,79
100	—	—	0,64	0,96	1,28	1,60	1,92	2,24
120	—	—	0,77	1,15	1,54	1,92	2,30	2,69
140	—	—	0,90	1,34	1,79	2,24	2,69	3,14

* Поправки Δ вычислены для обычного значения α ≈ 0,00016.

Газы, хранящиеся в баллонах под давлением

Газ	Состояние газа	Допустимое давление в баллоне, ат	Горючесть	Разъём на штуцере вентилля	Отличительная окраска		
					баллона	цвет написи газа	цвет полос
Азот	Сжатый	150	Негорючий	Правая	Черная	Желтый	Коричневый
Аммиак	Сжиженный	30	"	"	Желтая	Черный	"
Ацетилен	Растворенный	30	Горючий	"	Белая	Красный	"
Бутан	Сжиженный	7,5	"	Левая	Красная	Белый	"
Бутылен	"	7,5	"	"	"	"	"
Водород	Сжатый	150	"	"	Темно-зеленая	Красный	Красный
Воздух	"	150	Негорючий	Правая	Черная	Белый	"
Изобутан	Сжиженный	10	"	Левая	Красная	Белый	"
Кислород	Сжатый	150	"	Правая	Голубая	Черный	"
Метан	"	150	Горючий	Левая	Красная	Белый	"
Оксид углерода	"	150	"	"	"	Белый	"
Пропан	Сжиженный	25	"	"	Красная	Белый	"
Пропилен	Сжиженный	25	"	"	Красная	Белый	"
Углекислота	"	125	Негорючий	Правая	Черная	Желтый	"
Хлор	"	30	"	"	Защитная	"	Зеленый
Хлористый метил	"	10	Горючий	Левая	Красная	Белый	"
Этилен	"	120	"	"	Красная	Белый	"

Переводная таблица единиц давления

Единицы давления	Обозначения		Техническая атмосфера	Нормальная атмосфера	мм рт. ст.	Сантиметр водяного столба	Метр водяного столба	Английский фунт дюйм ²
	русские	международные						
Килограмм на квадрат. сантиметр или технич. атмосфера . . .	$\text{кг/см}^2, \text{ат}$	at	1,000	0,9678	735,56	1000,03	10,000	14,2235
Нормальная или физическая атмосфера	атм	atm	1,0332	1,0000	760,00	1000,33	10,332	14,696
Миллиметры ртутного столба при 0°	мм рт. ст.	mm Hg	0,00136	0,00132	1,0000	1,3595	0,0136	0,0193
Сантиметр водяного столба	см вод. ст.	$\text{cm H}_2\text{O}$	0,001	0,00096	0,735	1,000	0,010	0,0142
Метр водяного столба	м вод. ст.	$\text{m H}_2\text{O}$	0,100	0,0967	73,556	100,00	1,000	1,422
Английский фунт на квадрат. дюйм	фн/кв. д	lbs/sq. in	0,0703	0,0680	51,715	70,306	0,7030	1,000

Свойства некоторых органических соединений

Наименование соединения	Формула	$d_4^{20^*}$	$n_D^{20^*}$	Температура кипения, °C	Азеотропная смесь**	
					температура кипения, °C	содержание в % H_2O (вс.)
1	2	3	4	5	6	7
Муравьиная кислота	CH_2O_2	1,2202	1,3714	100,75	107,3	22,5
Метиловый спирт . . .	CH_4O	0,7915	1,3306 ¹⁵	64,7	Неазеотропна	
Ацетальдегид	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	0,8050 ⁰	1,3392 ¹⁸	20,2	Неазеотропна	
Уксусная кислота	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	1,04926	1,3697	118,2	Неазеотропна	
Метилформиат	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	0,9742	1,344	31,9	Неазеотропна	
Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	0,7894	1,3610	78,3	78,15	4,43
Ацетон	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	0,7912	1,3590	56,4	Неазеотропна	
Аллиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	0,8540	1,4135	96,95	88,2	27,3
Пропионовая кислота	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	0,93336	1,3868	140,7	Неазеотропна	
Метилацетат	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	0,9274	1,3617	57,1	55,5	3,5
н-Пропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	0,80359	1,38499	97,2	87,72	28,31
Изопропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	0,7850	1,3793	82,44	80,38	12,10
Масляный альдегид	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	0,8170	1,3843	75,7	68,0	6,0
Метилэтилкетон	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	0,805	1,3791	79,6	73,45	11,0
Масляная кислота	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0,95790	1,3979	162,45	99,4	81,5
Изомасляная кислота	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0,9479	1,3930	154,35	99,3	79
Этилацетат	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0,9005	1,3700 ²³	77,05	70,4	8,2
Метилпропионат	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0,9151	1,3779	79,85	71,4	3,9
Пропилформиат	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0,9071	1,3779	80,85	71,9	3,6
н-Бутиловый спирт	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	0,8095	1,4012 ¹⁵	117,75	92,4	38
Изобутиловый спирт	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	0,80196	1,3977 ¹⁵	108,0	89,9	33,2
Втор-бутиловый спирт	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	0,8069	1,3994 ¹⁵	99,6	88,5	32
Трет-бутиловый спирт	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	0,7867	1,38779	82,55	79,9	11,76
Диэтиловый эфир	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	0,7135	1,3526	34,5	34,15	1,3
Фурфурол	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	1,111	1,4915	161,45	97,45	65
Изовалеральдегид	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	0,7845	1,39225	92,5	77	12
Диэтилкетон	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	0,8142 ²⁰	1,3927	102,2	82,9	14
Метилпропилкетон	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	0,8064	1,3901	102,25	82,9	13,5
Метилизопропилкетон	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	0,8046	1,3879 ¹⁶	94,3	79	13
Изовалериановая кислота	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,9262	1,4043	176,3	99,5	81,6
Бутилформиат	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,8885	1,3894	106,8	83,8	15
Изобутилформиат	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,8755	1,3856	98,3	79,5	18,9
Этилпропионат	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,8889	1,3853	99,15	81,2	10
Метилбутират	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,8982	1,3879	102,65	82,7	11,5
Метилизобутират	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,8906	1,3840	92,3	77,7	6,8
Пропилацетат	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,8834	1,3847	101,6	82,2	12,5
Изопропилацетат	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,8690 ²⁵	1,3740 ²⁵	91,0	77,4	6,2
н-Амилловый спирт	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	0,8148	1,4099	137,8	95,95	54,0
Изоамиловый спирт	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	0,8092	1,4085 ¹⁵	132,06	95,15	49,6
Пентанол-2	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	0,8092	1,4060	119,5	92,5	38,5
Трет-амиловый спирт	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	0,8089	1,4052	102,25	87,35	27,5
Пентанол-3	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	0,8204	1,4103	115,4	91,7	36,0
2-метилбутанол-3	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	0,8180	1,3973	112,9	91,0	39

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоклав, вращающийся с обогревом 29
— с пропеллерной мешалкой 27, 177
— с якорной мешалкой 26, 126, 176
Адсорбция, измерение 61
Активаторы — см. промоторы
Активация катализаторов 9
Активность катализатора 12, 58, 59
Алкилирование 124, 127, 128
Алкилсерные кислоты 117, 118, 128
Альдегидаммиак 122
Ампула для определения теплот смазывания 71
Аппарат высокого давления 164
Ацетилен, получение и очистка 122

Баллоны для хранения газов 33, 185
Бутилбензол, получение 126
Бутилен, получение 119
Бутиловый спирт нормальный, превращение в п-гептан 165
Бутилбутират, получение 151

Вентили высокого давления 33, 35
Влажные методы приготовления катализаторов 6
Восстановление медно-ториевого катализатора 148
Восстановление органических кислот 163
Восстановление ундекановой кислоты 164
Время контакта 14
Вторично-бутилбензол, получение 128
Вторично-бутиловый спирт, получение 119, 176

Гептан нормальный, получение 165
Гидратация ацетиленовых углеводородов 120
— бутиленов 117
— изобутилена 120
Гидрирование метилизобутилкетона 176
— метилэтилкетона 176
— непредельных соединений 89, 92
— толуола 93
— фенола 160
Гидролиз алкилсерных кислот 118
Градуировка калориметра 73
— термопар 47
График уравнения (БЭТ) 70
Гумбрин, активация 132

Давление водяного пара 184
Дегидратация гидроокиси 80
— спиртов 115
Дегидрирование циклогексана 96
Дегидрогидрирование 102
Дегидроконденсация триалкилсиланов 112
Дегидрополимеризация 118
Дегидроциклизация 108
Дегидроциклизация н-гептана 110
Диизобутилен, получение 139
Диизопропилкетон, получение 152
Дипропилкетон, получение 152
Диспропорционирование водорода 102

Единицы измерения давления 186

Жидкостные насосы 31

Измерение давления 50
Изобутилизобутират, получение 151
Изобутилен, получение 116
Изовалериановый альдегид, получение 107
Изопропилизобутилкетон, получение 153

- Изомасляный альдегид, получение 107
Изопропилбензол, получение 129
Изопропиловый спирт, плотность и показатель преломления 189
— превращение 147
Изотермы адсорбции, подсчет точек 65
Ингибиторы 9

Калориметр А. Н. Шукарева 72
Калориметрический опыт, графическое изображение 73
Катализатор алюмосиликатный 129, 131, 133, 141
— гидратации ацетилена 121, 122
— латунный 107
— медно-торневый 147, 150, 151, 166, 168
— медно-хромовый Адкинса 164
— никелевый из формиата 6, 103, 161
— никелевый скелетный 8, 170, 173
— никель-алюминиевый Н. Д. Зелинского 93
— окись алюминия 59, 115, 119
— окись платины 89
— окись тория на пемзе 144
Катализатор окись цинка 56
— палладиевый 98
— платиновая чернь 90
— флоридин 141
— хлористый алюминий 125, 136
— хлористый алюминий, по Бнатову и Долгову 128
— хлористый алюминий по Радзивановскому 127
— хромоалюминиевый 110
— цинкхромовый 158
— эфират фтористого бора 140
Катализаторы алкилирования 125
— дегидратации 59, 115
— гидрирования 5, 8, 89, 93, 97, 98, 103, 147, 161
— коллоидные 8
— окисления 5
— Ренея 8, 169
— синтеза метанола 158
Каталитический крекинг изопропилбензола 133
Каталитические установки — см. установки
Каталитическая циклизация парафинов 108
Кетоны из первичных спиртов 149
Компрессоры 129
Конденсация ацетона в метилизобутилкетон 145
Кремнехлороформ, получение 115

Манометр Мак-Леода 163
Манометры пружинные 150
Маностат 21
Масляный альдегид, получение 106
Медный скелетный катализатор 169, 172, 175
Меры предосторожности при использовании скелетных катализаторов 177
Метанол, получение 155
Метилбензилкетон, получение 144
Метилизобутилкетон, получение 145, 147, 149
Метиловый спирт, плотность и показатель преломления 189
Метилфенилацетиленилкарбинол, получение по Фаворскому 134
Метод подбора решения уравнений 4-й степени 99
Методы приготовления катализаторов 6, 8, 56, 59, 89, 90, 93, 97, 103, 107, 110, 122, 127, 128, 131, 140, 141, 144, 147, 158, 161, 164, 173, 175
Механизм гидрирования фенола 160, 161
Механизм каталитического крекинга 130, 131
— реакций кетонизации первичных спиртов 150
— реакций полимеризации 137, 138, 139
— циклизации парафинов 108, 109
Модифицирование катализаторов 10
Монтаж термопар 43

Насос жидкостный 31
— циркуляционный 30
Необратимый катализ 105
Номограмма для графического решения уравнения 100
Носители 11, 89, 97, 144, 183

Объемная скорость 17, 148
Окисление павелевой кислоты 54
Окись углерода, получение 126
Определение подного числа по Маргошесу 111
Определение предельных углеводородов сульфированием 104
Органические соединения, некоторые свойства 187
Осаждение гидроокисей рН 7
Отравление катализаторов 10

Первичные спирты, получение из органических кислот 163
Плотность истинная 75
— кажущаяся 74
— водных растворов изопропилового спирта и триметилкарбинола 189

— водных растворов метилового спирта 189
 Пересыщение твердого вещества 78
 Поглощение алкенов серной кислотой 117, 118, 120
 Подача вещества в реактор 21, 24, 29, 30, 31, 157, 167
 Полимеризация изобутилена 137, 139, 141
 — стирола 141, 142
 Полистирол 142
 Полная поверхностная энергия 70
 Полухлористая медь, получение 136
 Поправка на выступающий ртутный столбик 41, 184
 Пористость общая 74
 Правила эксплуатации аппаратуры высокого давления 35, 51
 Прибор для насыщения эфирного раствора аммиаком 123
 — для определения истинной плотности 77
 Прибор для определения кажущейся плотности 75
 — для получения ацетальдегида 123
 — для промывания катализатора 174
 — для раздельного растворения компонентов медноокисного катализатора 85
 Приемники 22, 23, 32, 157, 167
 Принцип Ле-Шателье 15
 Промоторы 10
 Расчет равновесия реакции гидрирования 95
 — равновесия реакции дегидрирования 99
 — удельной поверхности 67, 68, 69
 Реактор синтеза метанола 159
 Реакционные трубки 20, 23, 24, 167
 Реакция алкилирования 124, 126, 127, 128, 132
 — бескислотной этерификации 149, 151
 — Гаттермана—Коха 135
 — гидратации 117, 119, 120, 122
 — гидрирования 89, 92, 93, 155, 160, 163, 165, 170, 172, 176, 177
 Реакция дегидратации 59, 115, 116
 — дегидрирования 58, 96, 98, 106, 107, 143, 150
 — дегидрогидрирования 102
 — дегидроконденсации 112, 147, 150
 — дегидроциклизации 108, 110
 — кетонизации 150, 152
 — Кучерова 120, 122
 — крекинга каталитического 130, 132
 — на альдегиды 124
 — окисления каталитического 55

— перераспределения водорода 102, 105
 — полимеризации 137, 139, 141, 142
 — Фаворского 134
 — Фриделя—Крафтса 126, 135
 Регенерация катализаторов 11, 110, 132, 145
 — хромо-алюминиевого, катализатор 110
 Регулятор давления 33, 52
 Редуктор газовый 52
 Реометр 37, 38
 Свободная энергия, изменение 79
 Свойства металлов 179, 180
 — некоторых органических соединений 187
 — носителей 183
 — окислов металлов 181
 Сепаратор 32
 Синтез метанола 155
 Скорость химической реакции 5, 9, 12, 14, 113
 Сложные эфиры, получение 149, 151
 Соединительные детали высокого давления 33, 34
 Сплавные катализаторы 8, 169, 173, 175, 176, 177
 Старение катализаторов 11
 Стирол, получение 141
 Сульфатор 104
 Сухие методы приготовления катализаторов 6

Теория карбониевая Уитмора 124
 Теплота смачивания 70, 78
 Термисторы 41
 Термический анализ 80
 Термометры сопротивления 41
 Термометр упругости пара 49
 Термопары 42, 43, 46, 47, 52, 81
 Терморегуляторы 48
 Техника безопасности работ 30, 35, 51, 52, 122, 136, 162, 177
 Толуловый альдегид, пара, получение 135
 Триалкилсиланы, получение 114
 Триметилкарбинол, плотности и показатели преломления водных растворов 189
 — получение 120

Удельная активность 59
 — поверхность катализатора по адсорбции азота 61
 — поверхность катализатора по адсорбции мода 57
 Уксусный альдегид, получение 122
 Ундекановая кислота, восстановление 164

Ундеканол-1, получение 164
 Уравнение полимолекулярной адсорбции (БЭТ) 61
 Уравнение 4-й степени, метод решения 99
 Установка адсорбционная 62
 — высокого давления проточная 167
 — для гидрирования 92
 — для градуировки реометра 39
 Установка для исследования кинетики дегидроконденсации 112
 — для каталитических процессов при обычном давлении 22, 24, 58, 60, 94, 98, 102, 106, 110, 119, 132, 133, 141, 144, 148, 151, 152
 — для равномерной подачи жидкости в реактор 22
 — каталитическая с автоматической подачей 24
 — потенциометрическая 85
 — синтеза метанола 157
 — с качающимся прибором высокого давления 28
 — термографическая 81
 Фазовые превращения 86, 87
 Фазовый состав катализатора 86, 87

Фильтры 32
 Формула Б. В. Иоффе 94
 Формулы А. А. Введенского, А. В. Фроста 95, 99, 101

Хлористый водород, получение 128
 Хранение газов под давлением 33, 185
 Холодильник высокого давления 32, 157

Циклогексан, дегидрирование 96
 Циклогексанол, получение 160, 162
 Циклогексен, получение 105
 Циркуляционный насос 30, 157

Щавелевая кислота, каталитическое окисление 54

Электропечи 19, 28, 157, 159, 162, 167, 176, 177
 Эмульгатор, олеат аммония 143
 Энергия активации 14, 113
 Этерификация бескислотная 149, 151
 Этил-2-гексанол-1, получение 177
 Этилбензол, получение по Радзивановскому 127

Каталитические реакции в органической химии

§ 1. Каталитическое гидрирование непредельных соединений в жидкой фазе	89
§ 2. Каталитическое гидрирование толуола	93
§ 3. Каталитическое дегидрирование циклогексана	96
§ 4. Реакции диспропорционирования водорода (дегидрогидрирование)	102
§ 5. Реакции перераспределения водорода между несколькими молекулами одного и того же вещества (необратимый катализ Н. Д. Зелинского)	105
§ 6. Получение и-масляного альдегида дегидрированием н-бутилового спирта	106
§ 7. Каталитическая циклизация парафинов (дегидроциклизация)	108
§ 8. Кинетика дегидроконденсации триалкилсиланов со спиртами при каталитическом действии щелочи	112
§ 9. Реакция дегидратации спиртов	115
§ 10. Гидратация бутиленов	117
§ 11. Гидратация ацетиленовых углеводородов (реакция Кучерова)	120
§ 12. Реакция алкилирования	124
§ 13. Получение изопропилбензола конденсацией бензола с изопропиловым спиртом на алюмосиликатном катализаторе	129
§ 14. Получение метилфенилацетиленкарбинола по Фаворскому	134
§ 15. Получение и-толуилового альдегида (по реакции Гаттермана-Коха)	135
§ 16. Полимеризация изобутилена	137
§ 17. Полимеризация стирола	141
§ 18. Получение метилбензилкетона (1-фенил-2-пропанола) из фенилуксусной и уксусной кислот	143
§ 19. Каталитические методы получения метилизобутилкетона	145
§ 20. Получение сложных эфиров и кетонов из первичных спиртов	149
Литература	153

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Введение	5
Литература	18

Глава I

Аппаратура для проведения каталитических реакций

§ 1. Аппаратура для проведения реакций при обычном давлении	19
§ 2. Аппаратура для проведения каталитических реакций под давлением	25
Литература	36

Глава II

Контроль каталитических реакций

§ 1. Измерение скорости газового потока реометром	37
§ 2. Измерение и регулирование температуры	40
§ 3. Контрольно-измерительные и регулирующие приборы высокого давления	50
Литература	53

Глава III

Основные характеристики катализаторов

§ 1. Сравнение скоростей обычной и катализированной реакции	54
§ 2. Влияние температуры прокаливания на величину поверхности и каталитическую активность	56
§ 3. Определение удельной каталитической активности окиси алюминия	59
§ 4. Определение удельной поверхности катализатора по теплоте смачивания порошка, насыщенного парами смачивающей жидкости	70
§ 5. Определение общей пористости катализатора	74
§ 6. Определение теплоты смачивания катализаторов	78
§ 7. Термографическое исследование дегидратации гидроокиси или фазового превращения окисла	80
§ 8. Фазовый состав медного катализатора	83
Литература	87

Глава V

Каталитические реакции под давлением

§ 1. Синтез метанола из окиси углерода и водорода	155
§ 2. Гидрирование фенола в циклогексанол	160
§ 3. Каталитическое восстановление органических кислот до первичных спиртов	163
§ 4. Получение н-гептана из и-бутилового спирта	165
§ 5. Восстановление в присутствии медного скелетного катализатора	169
Литература	178
Приложения	179
Предметный указатель	190

*Борис Александрович Болотов,
Вячеслав Александрович Комаров,
Татьяна Всеволодовна Низовкина*

**Практические работы
по органическому катализу**

Редактор *Е. В. Щемелева*

Техн. редактор *Е. Г. Жукова*

Корректор *А. А. Кузьмин*

Сдано в набор 9 I 1959 г. М-25172.

Подписано к печати 19-III-1959 г.

Уч.-изд. л. 13,7. Печ. л. 12,25. Бум. л. 6,13.

Формат бум. 60×92¹/₁₆.

Тираж 4120 экз. Заказ 21.

Типография ЛОЛГУ.
Ленинград, Университетская наб, 7/9.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	8 сверху	триалкилстианов	триалкилсиланов
65	11 сверху	$n_1 = \frac{p_1 V_1}{RT}$	$n_1 = \frac{p_1 V_1}{RT_1}$
84	18 сверху	наработавший	неработавший
84	27	I	2
90	13 снизу	на	в
109	11 сверху	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$
109	Между 16 и 17 сверху	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{k} \uparrow \text{k} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{k} \uparrow \text{k} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
128	23 сверху	каталитического	металлического
128	12 снизу	$\frac{1}{3} \text{Al}$	$\frac{1}{3} \text{AlCl}_3$
166	18 сверху	$\text{RCH}_2\text{CHONCH}_2\text{RCHO}$	$\text{RCH}_2\text{CHONCH(R)CHO}$
185	8 строка таблицы	.	горючий
185	9	.	негорючий

Заказ 21